



TITLE:

Fe(110)清浄表面および水素吸着面
の角度分解光電子分光(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

丸山, 隆浩

CITATION:

丸山, 隆浩. Fe(110)清浄表面および水素吸着面の角度分解光電子分光.
京都大学, 1993, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1993-11-24

URL:

<https://doi.org/10.11501/3073169>

RIGHT:

②

学位申請論文

主論文

Fe(110)清浄表面および水素吸着面の角度分解光電子分光

丸山 隆浩

目 次

ページ

第1章 緒言	1
第2章 測定方法の原理	
1. 角度分解紫外光電子分光	
1 光電子分光の原理	8
2 角度分解紫外光電子分光の原理	20
3 角度分解紫外光電子分光の選択則	24
2. オージェ電子分光	33
3. 低速電子回折	36
第3章 実験	
1. 実験装置	42
2. 試料および清浄表面の作製	
1 試料	45
2 試料表面の清浄化	46
第4章 Fe(110)清浄表面	
1. 序	49
2. 実験	55
3. 結果と考察	56
4. 結論	72

第5章 Fe(110)-H 吸着面の角度分解光電子分光

1. 序	73
2. 実験	80
3. 結果と考察	
1 Fe(110)-(2×1)H吸着面の角度分解光電子スペクトル	80
2 Fe(110)-(3×1)H吸着面の角度分解光電子スペクトル	88
3 H split-off stateの2次元k分散	89
4 タイトバインディング近似による考察	92
5 avoided-band-crossing機構による考察	97
6 有効質量に対する考察	100
4. 結論	104
第6章 まとめ	106
謝辞	108
引用文献	109

第 1 章 緒 言

「電子状態」は、「結晶構造」と並んで固体物理学における最も重要な研究対象の 1 つである。なぜならば、物質の電子状態は、磁性、輸送現象、光学的性質など、様々な性質に深く関わっているからである。さらに、電子状態が原子の配列構造を決めているともいえる。つまり、我々は電子状態を知ることによって初めてその物質の物性を理解できたといえる。

電子状態を記述するには、大きく分けると 2 通りの方法がある。一つは、ちょうど我々が目で見ているのと同じように描写する、いわゆる実空間での様子を表わす方法である。例えば、最近脚光を浴びている走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、実空間での電子状態に関する情報を 1 原子単位の精度で与えてくれる。これに対して、もう一つは、周期構造をもつ物質 (結晶) を対象とするときにしばしば用いられる、運動量を座標にとった波数空間 (逆格子空間) での様子を表わす方法である。但し、この場合の運動量は結晶運動量のことである。特に、結晶内を遍歴する電子系を扱う場合、波数空間における電子のエネルギー分布、いわゆるバンド構造を調べることは非常に重要である。例えば、外場 (電場、磁場)

に対して応答したり，あるいは熱励起されたりするのは，波数空間において電子のエネルギーが最も高い部分，いわゆるフェルミ面近傍に存在する電子である。また，物質の示す光学的性質は，非占有準位も含めたバンド構造の反映である。つまり，バンド構造を知ることはその結晶がもつ様々な物性を理解することに直接つながってくるのである。

バンド構造を研究する手段としては，光吸収や de Haas-van Alphen 効果を調べるなど様々な実験方法があるが，中でも，角度分解光電子分光は広いエネルギー範囲（すなわち価電子帯全体）にわたって，結晶内で電子がもつ運動量とエネルギーおよび対称性に関する情報を同時に得ることができるため，バンド構造を直接観測することができ，この意味では最も有力な手段であるといえる。

光電子分光法とは，一般に，物質に紫外線や X 線などの光を照射したときに放出される電子（光電子）の運動エネルギー分布を測定することにより，物質の電子状態を調べる実験方法である。励起光の種類により，X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy ; X P S) と紫外光電子分光法 (Ultraviolet photoelectron spectroscopy ; U P S) の 2 つに分けられる。励起エネルギーの高い X P S が主として原子の内殻準位を調べるのに用いられるのに対し，U P S は価電子帯の情報を得るのに適してい

る。これは，20～100eVのエネルギーをもつ真空紫外光に対し価電子帯のイオン化断面積が大きいことによる。

UPSは，さらに，角度積分型と角度分解型の2つの測定方法に分けられる。角度積分型とは，多結晶を測定試料としたり，あるいは，測定試料が単結晶でも広い範囲の放出角にわたって（広い範囲の波数空間にわたって）まとめて光電子を取り込む測定手段のことで，ブリュアンゾーン全体の状態密度を合計したスペクトルを与える。これに対し，単結晶試料を測定対象とし，しかも，光電子を放出角により細かく分けて（後で述べるように，波数空間を細かく分けることに対応する）測定していく方法を角度分解紫外光電子分光（Angle-resolved ultra-violet photoemission spectroscopy ; ARUPS）とよぶ。この方法では，実空間での光電子の運動エネルギーと放出角度の関係がわかるので，それを逆格子空間における結合エネルギーと波数ベクトルの関係（分散関係）に変換することにより，その結晶のバンド構造を知ることができる。フェルミ面の形状を決定するだけであれば de Haas-van Alphen 効果を利用するやり方もあるが，フェルミ準位以下の電子準位も含めたバンド構造を決定するには，今のところ角度分解紫外光電子分光が唯一の直接的な測定手段である。特に，1970年代後半から始まったシ

シンクロトロン放射光を用いた角度分解光電子分光は、励起光のエネルギーを自由に変えられるので、ブリュアンゾーン内の任意の点を測定対象に選ぶことができ、バンド構造を逆格子空間内の広い範囲で決定できるようになった。また、放射光のもつ偏光性を利用すれば、電子準位に対応する波動関数の対称性も決定できる。

このような角度分解光電子分光の特性を利用することにより、これまでに様々な物質の電子構造について、多くの知見が得られてきた。遷移金属の場合、Niの3dバンドスペクトルのように多体論的效果が強く反映される場合も存在するが、局在性の強いd電子によるバンドも含めて、ほとんどの場合、光電子分光から得られるスペクトル、及びそれから決定されるバンド構造は、一体近似に基づくバンド計算の結果をよく再現している。すなわち、遷移金属の伝導帯の電子構造は、バンドモデルによりかなり正確に記述できることが明らかになっている。今回研究の対象とするFe金属の場合も、Niで見られるような強い電子相関の効果によるサテライトピークは存在しないことが既にわかっており、バンドモデルがよく成立する金属の一つである。

角度分解光電子分光のもう一つの重要な特徴は、非常に表面敏感な測定手段だということである。これは、励起光に真空紫外光(10~100eV)を用いるこ

とで，励起される光電子の脱出深度がわずか3～5 Åになり，測定にかかるのは表面付近に存在する電子だけになるからである。従って，バルク内のバンド構造だけでなく，表面に局在する準位（表面準位）や，さらには表面上に吸着させた気体原子や分子が形成する2次元的なバンド構造を観測するのにも非常に適した実験手法であると言える。特に， H_2 ， O_2 ， CO ， N_2 などの簡単な分子を分子状吸着あるいは解離吸着させた系では，含まれる電子準位の種類が少なく，従って比較的解析も容易であるため，これまでに，様々な金属の気体吸着面が研究対象となってきた。

本研究では， $Fe(110)$ 清浄表面，およびその水素吸着面について角度分解光電子分光による研究を行なった。研究目的の詳細は以下のとおりである。

(1) $Fe(110)$ 清浄表面

$Fe(110)$ 清浄表面は，これまでに角度分解光電子分光によるバンド構造を調べる研究が幾つか行なわれている。それによると結合エネルギーの大きさで最大～20%ほどのずれが見られるものの，バンド計算と定性的に一致する。しかしながら，フェルミ面の形状やフェルミ準位における状態密度といった物性に深く関連する諸量に関しては，食い違いが生

じている。この原因としては、これまでのほとんどの計算において取り入れられることのなかった相対論的效果（スピン軌道相互作用の効果）の影響が考えられる。つまり、バルクのFe金属におけるスピン軌道相互作用の大きさを知ることが重要であると思われる。残念ながら、これまでに行われた角度分解光電子分光による研究では、スピン軌道相互作用のような相対論的效果による影響がFeのバンド構造において観測された例はない。その理由は、相対論的效果が既に観測されているCuやZnに比べると、Feは原子番号が小さく、スピン軌道相互作用が小さいためであると考えられる。しかし、各金属の原子におけるスピン軌道相互作用の大きさから類推した場合、Feにおいても、相対論的效果（スピン軌道相互作用の効果）が観測される可能性は十分あると思われる。本研究では、バンド構造を詳細に調べ、未だ観測されていないFe金属のバンド構造における相対論的效果の観測を試みた。

（２）Fe(110)－水素吸着面

Fe金属表面に低温で水素を吸着させた場合、(110)表面でのみ水素は秩序構造をとり、被覆率により、 (1×2) 、および (1×3) 構造を示す。しかしながら、これまでにも低速電子回折(LEED)や電子損失エネルギー分光法(EELS)による研究が

幾つか行なわれているにもかかわらず，水素の吸着位置すら定まっていらない。また，角度分解光電子分光による研究も未だなされていらない。本研究では，水素吸着面のこれらの秩序構造に対して角度分解光電子分光による測定を行なった。そして，Fe-H結合性軌道が，多くの金属上の水素吸着面で見られるような，金属sバンドの底付近に存在する，いわゆる，split-off stateを形成するかどうか，また，形成するならばどのような分散関係をもつのかについて調べた。

第 2 章 測定方法の原理

2 - 1 角度分解紫外光電子分光

2 - 1 - 1 光電子分光の原理

光電子放出の過程を，図 1 に示すように，現象論的に以下の 3 段階に分けて考える。⁽¹⁾

- ① 光吸収による固体内部での電子励起
- ② 励起電子の表面への移動
- ③ 表面からの光電子放出

① 光吸収による固体内部での電子励起

① - 1 光励起による遷移確率

フェルミの黄金則によれば，十分弱い摂動 $H(t) = H \exp(-i\omega t)$ が加わったときの基底状態 ϕ_i (固有値 E_i) から励起状態 ϕ_f (固有値 E_f) への遷移確率 P_{fi} は，一次の摂動の範囲で，

$$P_{fi} = (2\pi/\hbar) | \langle \phi_f | H | \phi_i \rangle |^2 \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1)$$

と表わされる。

摂動が光によるとき，電磁波も含めた系のハミルトニアンは，

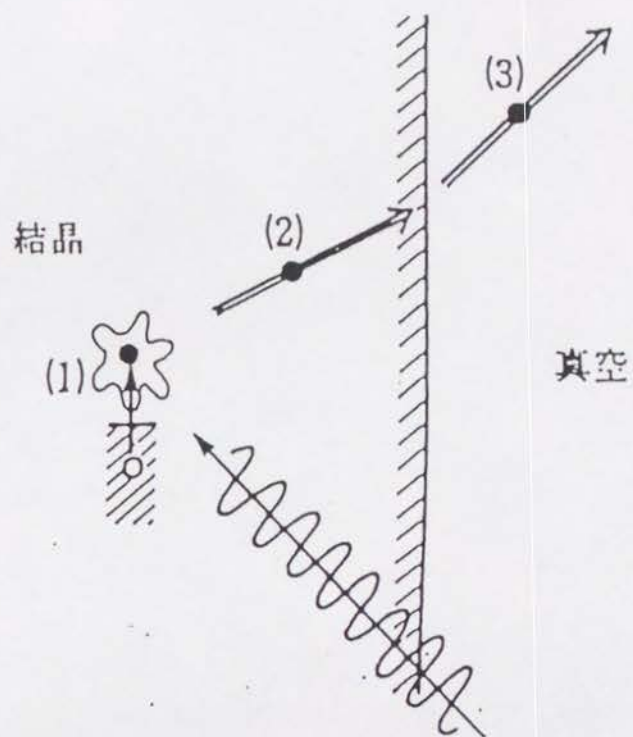


図 1 光電子放出の 3 段階モデル

$$\begin{aligned}
H &= 1/2m(\mathbf{P} + (e/c) \cdot \mathbf{A})^2 + V(r) \\
&= H_0 + (e/2mc)(\mathbf{A} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{A}) \\
&\quad + (e^2/2mc^2)|\mathbf{A}|^2
\end{aligned} \tag{2}$$

ただし,

$$H_0 = 1/2m \cdot \mathbf{P}^2 + V(r)$$

で, \mathbf{P} は電子の運動量演算子, \mathbf{A} は電磁波のベクトルポテンシャルである。 \mathbf{A} の二次の項を無視すると,

$$\begin{aligned}
H &= H_0 + (e/2mc)(\mathbf{A} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{A}) \\
&= H_0 + (e/2mc)(2\mathbf{A} \cdot \mathbf{P} - i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A})
\end{aligned} \tag{3}$$

従って, (1)式より, 光吸収による遷移確率は,

$$\begin{aligned}
P_{fi} &\propto |\langle \phi_f | 2\mathbf{A} \cdot \mathbf{P} - i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A} | \phi_i \rangle|^2 \\
&\quad \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)
\end{aligned} \tag{4}$$

ここで, (4)式内の $\nabla \cdot \mathbf{A}$ 項は, 均一な誘電体中では 0 となるが, 表面では電場勾配が存在するため, $\nabla \cdot \mathbf{A} \neq 0$ である。しかし, 3 段階モデルの思想から, 表面から深いところで励起が生じていると考えて, $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ とする。

$$\begin{aligned}
P_{fi} &\propto |\langle \phi_f | 2\mathbf{A} \cdot \mathbf{P} | \phi_i \rangle|^2 \\
&\quad \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)
\end{aligned} \tag{5}$$

さらに, 励起光に紫外光を用いた場合, 光の波長は格子定数よりはるかに長いので, \mathbf{A} の空間的变化を無視すると,

$$\begin{aligned}
P_{fi} &\propto |\mathbf{A}_0 \langle \phi_f | \mathbf{P} | \phi_i \rangle|^2 \\
&\quad \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)
\end{aligned} \tag{6}$$

となる。

① - 2 電子の軌道エネルギー（クーブマンの定理）

入射光のエネルギーを $\hbar\omega$ ，励起前の N 電子系の基底状態のエネルギーを $E_i^{(N)}$ ，光電子放出後の $(N-1)$ 電子系のエネルギーを $E_f^{(N-1)}$ ，系の仕事関数を Φ （真空準位とフェルミ準位の差）とする。放出される光電子の運動エネルギーを E_k （真空準位から測る）とすれば，エネルギー保存則により，励起前後でエネルギーは保存されるから，

$$E_i^{(N)} + \hbar\omega - \Phi = E_f^{(N-1)}(i) + E_k(i) \quad (7)$$

準位 i の結合エネルギー $\varepsilon_B(i)$ を，励起前後の系のエネルギー差であると考えたと，

$$\varepsilon_B(i) = E_f^{(N-1)}(i) - E_i^{(N)} \quad (8)$$

(7)式を用いると，

$$\varepsilon_B(i) = \hbar\omega - E_k(i) - \Phi \quad (9)$$

一方，励起前の基底状態において，準位 i の電子がエネルギー ε_i をもち，残りの $(N-1)$ 電子系がエネルギー $E_i^{(N-1)}(i)$ をもつとするならば，

$$E_i^{(N)} = \varepsilon_i + E_i^{(N-1)}(i) \quad (10)$$

と分離できるが，光電子放出による電子軌道の緩和はない，すなわち準位 i の電子が励起された後も，残りの $(N-1)$ 個の電子の状態は（従って，エネルギーも）変わらないとすると（独立粒子近似），

$$E_f^{(N-1)}(i) = E_i^{(N-1)}(i) \quad (11)$$

(10)式と(11)式を(7)式に代入すると,

$$-\varepsilon_i = \hbar\omega - E_k(i) - \Phi \quad (12)$$

また, (9)式と(12)式を比較すると,

$$\varepsilon_B(i) = -\varepsilon_i \quad (13)$$

(12)式と(13)式からわかるように, 放出される光電子の運動エネルギーがわかれば, 固体内での電子の軌道エネルギーが求まる。(13)式は, 励起による電子の軌道緩和を無視する独立粒子近似で成立する式で, いわゆるクーブマンの定理と呼ばれるものである。

② 励起電子の表面への移動

光電子分光で励起光として用いるのは, $10 \sim 1500$ eVの範囲のエネルギーをもつ光である。このようなエネルギーの光は, 物質中に $100 \sim 1000 \text{ \AA}$ 程度侵入する。従って, 電子の励起は, 主としてバルク内部深くで生じているといえる。しかしながら, $10 \sim 1500$ eVのエネルギーの電子は, 固体内での非弾性散乱平均自由行程がわずか 20 \AA 以下しかない(図2)ので, 励起された電子がエネルギーを損失することなく表面に到達するためには, 励起が表面からこの範囲内で起きる必要がある。言い換えると, 表面数層内で励起された電子を, 光電子分光は観測の対象としているといえる(これより, 深い位置で励起され

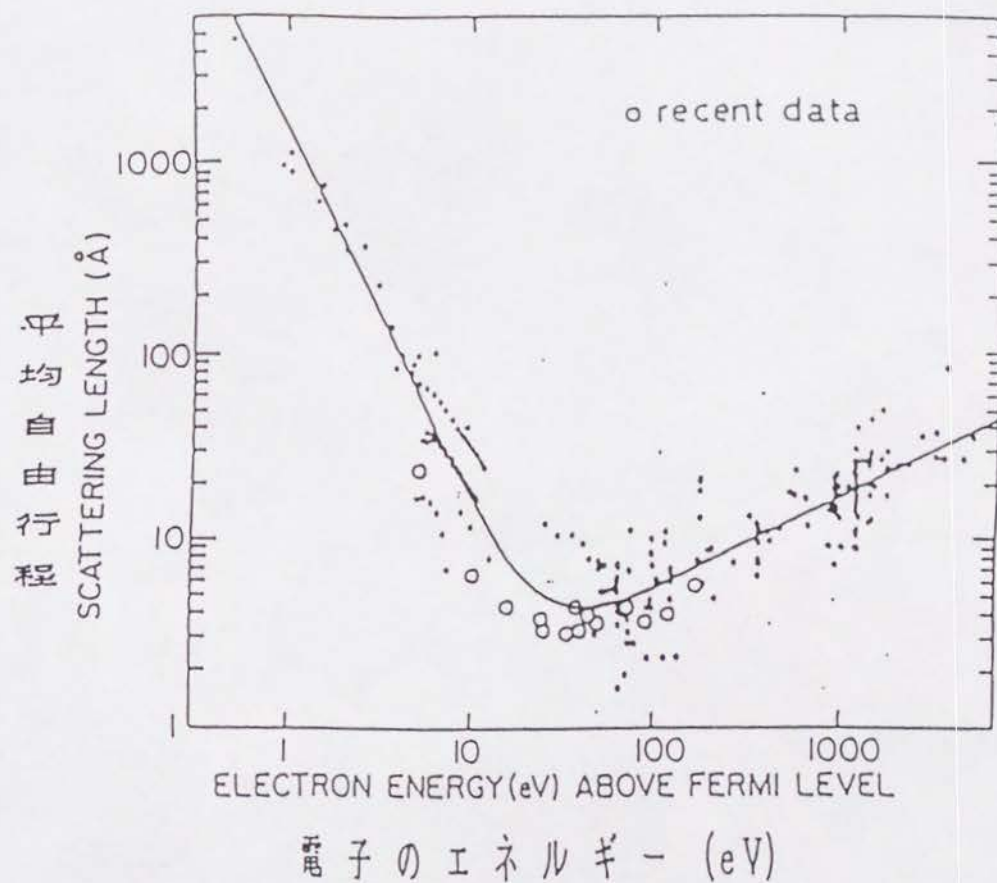


図2 電子の非弾性散乱平均自由行程と
電子のエネルギーの関係

た電子は，非弾性散乱により始状態の情報を失ない，スペクトルにはバックグラウンドとして現れる）。特に，角度分解光電子分光のように，励起光として20～100eVの真空紫外光を用いた場合，3～5Åとなり，表面感度が非常に高くなる。

電子の速度分布と散乱は等方的であると仮定し，エネルギー ε_f の電子の固体内での非弾性散乱平均自由行程を $L(\varepsilon_f)$ とすると，表面から深さ z のところで励起される電子の数は，その場所における光強度および励起のために吸収される光の量の積に比例するから，吸収係数を α とすると， $\alpha \exp(-\alpha z)$ に比例することになる。

励起電子が表面垂直から角度 θ の方向に進んで，散乱を受けずに表面に到着する確率は， $\exp[-z/L(\varepsilon_f)\cos\theta]$ であるから，深さ z のところの微小体積 dz から極角 θ 方向の微小角 $d\theta$ の中に励起されて表面に到達する励起電子の数は，

$$\begin{aligned} & \alpha \exp(-\alpha z) \\ & \times \exp[-z/L(\varepsilon_f)\cos\theta] \sin\theta / 2 d\theta dz \\ & = \alpha \exp(-\alpha z - z/L(\varepsilon_f)\cos\theta) \\ & \times \sin\theta / 2 d\theta dz \end{aligned} \quad (14)$$

に比例する。

z について積分を行なうと，

$$\begin{aligned}
& \int_0^{\infty} \alpha \exp(-\alpha z - z/L(\epsilon_f) \cos \theta) \sin \theta / 2 d\theta dz \\
&= \alpha L(\epsilon_f) \cos \theta \sin \theta d\theta / 2 \\
&\quad \times [\alpha L(\epsilon_f) \cos \theta + 1] \quad (15)
\end{aligned}$$

θ については表面に励起電子が到達する上限の臨界角 θ_c が存在するので、非弾性散乱を受けずに電子が表面に到達する確率は、 θ について 0 から θ_c まです積分することにより求まり、

$$\begin{aligned}
D(\epsilon_f, \omega) &= C(\alpha, L, \theta_c) \\
&\quad \times \alpha(\omega) L(\epsilon_f) / [\alpha(\omega) L(\epsilon_f) + 1] \quad (16)
\end{aligned}$$

と表される。 $\alpha L / (\alpha L + 1)$ は励起電子が表面に垂直に進んだ場合の確率であり、 $C(\alpha, L, \theta_c)$ は、角度分布による補正因子である ($C(\alpha, L, \theta_c)$ の正確な形については、文献(1)参照)。

紫外光領域では、 $\alpha = 10^{-2} \text{\AA}^{-1}$ 、 $L = 3 \sim 5 \text{\AA}$ であるから、 $\alpha L \ll 1$ なので、

$$D(\epsilon_f, \omega) \sim \alpha(\omega) L(\epsilon_f) \quad (17)$$

となる。

③ 表面からの光電子放出

励起電子の運動エネルギーの表面垂直成分が仕事関数 Φ より大きいとき、励起電子は表面から放出される。励起された電子が移る終状態を仮想的な自由

電子的バンドとしたとき，その自由電子的バンドの底のエネルギーを E_0 とすると，真空準位 E_{vac} と E_0 のエネルギー差 $V_0 (> 0)$ を内部ポテンシャルという（図 3）。これは，電子が，放出前に固体の中に存在していたときに感じる平均的なポテンシャルの基準点と真空準位との差である。

光電子の放出角を θ_{ext} ，運動量を $\hbar p$ ，また，光電子が物質内部でもっていた結晶運動量を $\hbar k$ （ k は波数ベクトル），その方向を θ_{int} とする（図 4）。

これらを用いると，光電子の運動エネルギー E_k は，

$$E_k = |\hbar p|^2 / 2m \quad (18)$$

と表わされる。

また，放出前の物質内部での電子の運動エネルギーを E_{int} とすると，

$$E_{int} = |\hbar k|^2 / 2m \quad (19)$$

ところで，エネルギー保存則より

$$E_{int} = E_k + V_0 \quad (20)$$

であるから，

$$E_{int} > E_k \quad (21)$$

故に，

$$|k| > |p| \quad (22)$$

が成り立つ。

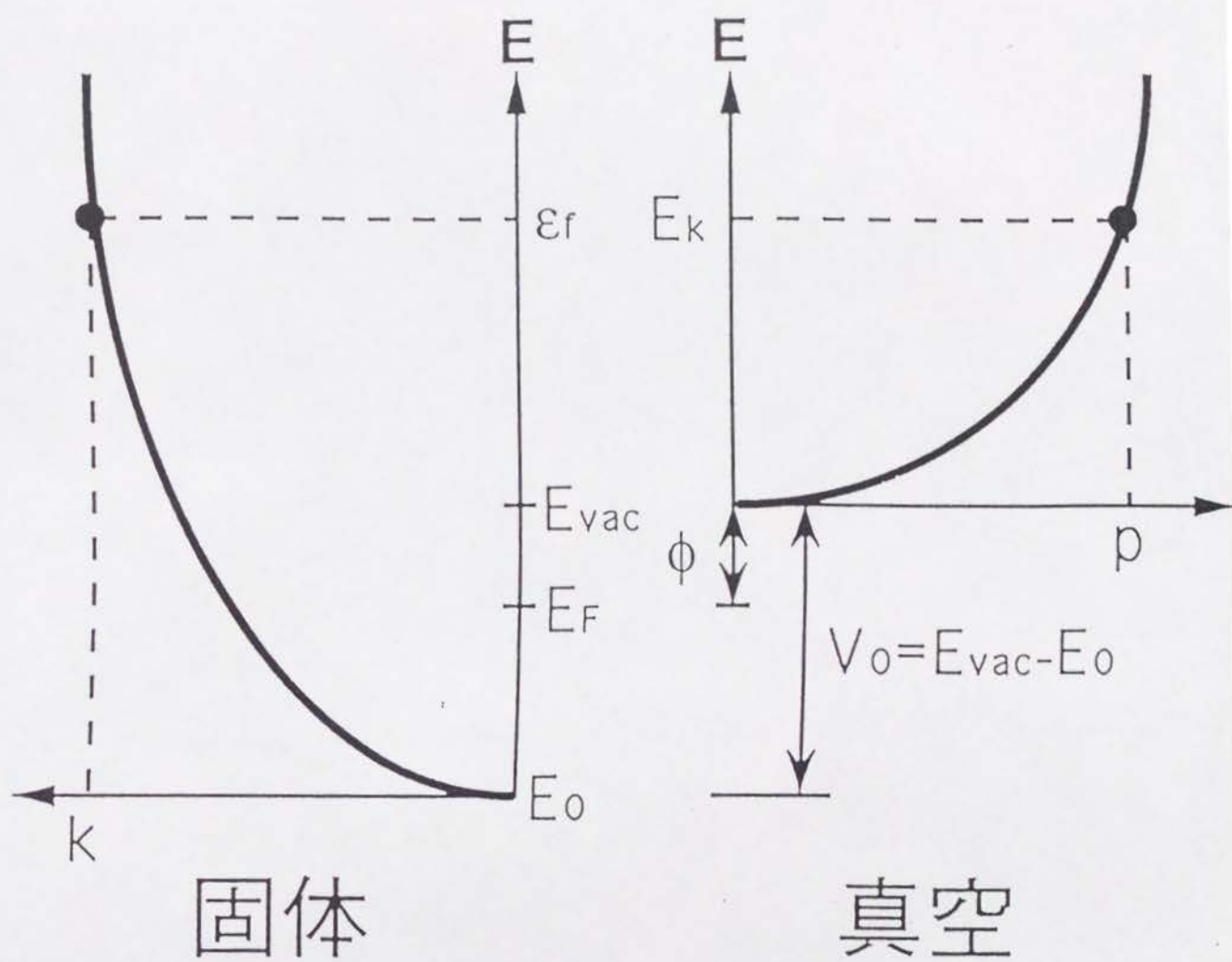
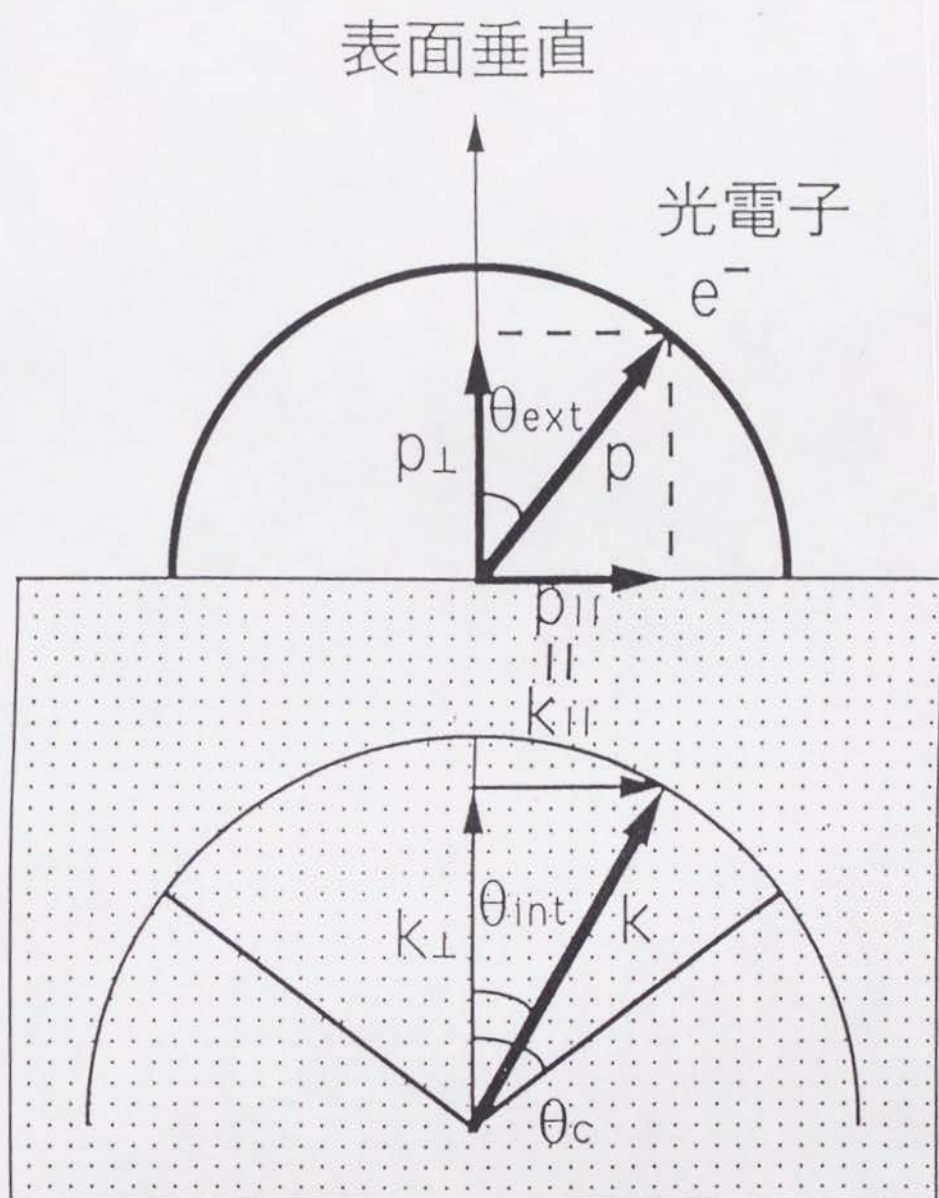


图 3



真空

表面

固体

图 4

また，光電子放出の際，表面に平行な運動量成分は保存されるので，

$$k_{\parallel} = p_{\parallel} \quad (23)$$

故に，垂直成分だけを考えれば，

$$k_{\perp} > p_{\perp} \quad (24)$$

が成立する。

$\tan \theta_{\text{ext}} = p_{\parallel} / p_{\perp}$ ， $\tan \theta_{\text{int}} = k_{\parallel} / k_{\perp}$ であるから，

$$\tan \theta_{\text{int}} > \tan \theta_{\text{ext}} \quad (25)$$

故に， $\theta_{\text{int}} > \theta_{\text{ext}}$ となる。すなわち，光電子の放出角は，物質内での光電子の角度より小さくなっている。

このことから，光電子が表面から放出されるためには，物質内での光電子の角度 θ_{int} が，ある角度 θ_c より小さい必要があることがわかる。この臨界角度 θ_c は， $E_k = 0$ の条件から求まり，

$$\cos \theta_c = (V_0 / E_{\text{int}})^{1/2} \quad (26)$$

を満たす。

従って，励起されて表面に到達した電子のうち表面から離脱できるのは，表面垂直方向から θ_c 以内の範囲を向いている電子のみである。よって，電子の運動量とその範囲の立体角に存在する確率から，電子の離脱確率 $T(\epsilon_f)$ を求めると，

$$\left\{ \begin{array}{ll} T(\varepsilon_f) = (1 - \cos \theta_0)/2 & (\varepsilon_f > \Phi \text{ のとき}) \quad (2.7) \\ T(\varepsilon_f) = 0 & (\varepsilon_f < \Phi \text{ のとき}) \quad (2.8) \end{array} \right.$$

となる。

以上，①，②，③をまとめると，結局，3段階モデルを用いれば，放出される光電子の数は，

$$\begin{aligned} N(E, \hbar\omega) \propto \sum_{fi} \int d^3k \cdot P_{fi} \cdot D(\varepsilon_f, \hbar\omega) \\ \times T(\varepsilon_f) \\ \times \delta[\varepsilon_f(k) - \varepsilon_i(k) - \hbar\omega] \\ \times \delta[E - \varepsilon_f(k)] \quad (2.9) \end{aligned}$$

となる。

一般に，終状態のエネルギーが高い領域では，終状態は平面波で記述でき，状態密度は $\sqrt{E_k}$ に比例するので，終状態密度はほぼ一定であると考えられる。従って，光電子スペクトルは，価電子帯の状態密度に比例すると考えられる（図5）。

2 - 1 - 2 角度分解紫外光電子分光の原理

通常的光電子分光が電子の運動エネルギーのみを測定パラメーターとし，従って，価電子帯の状態密度を与えることになるのに対し，角度分解紫外光電子分光では，エネルギーと波数ベクトルの両方を指定して電子を検出することにより，波数空間におけ

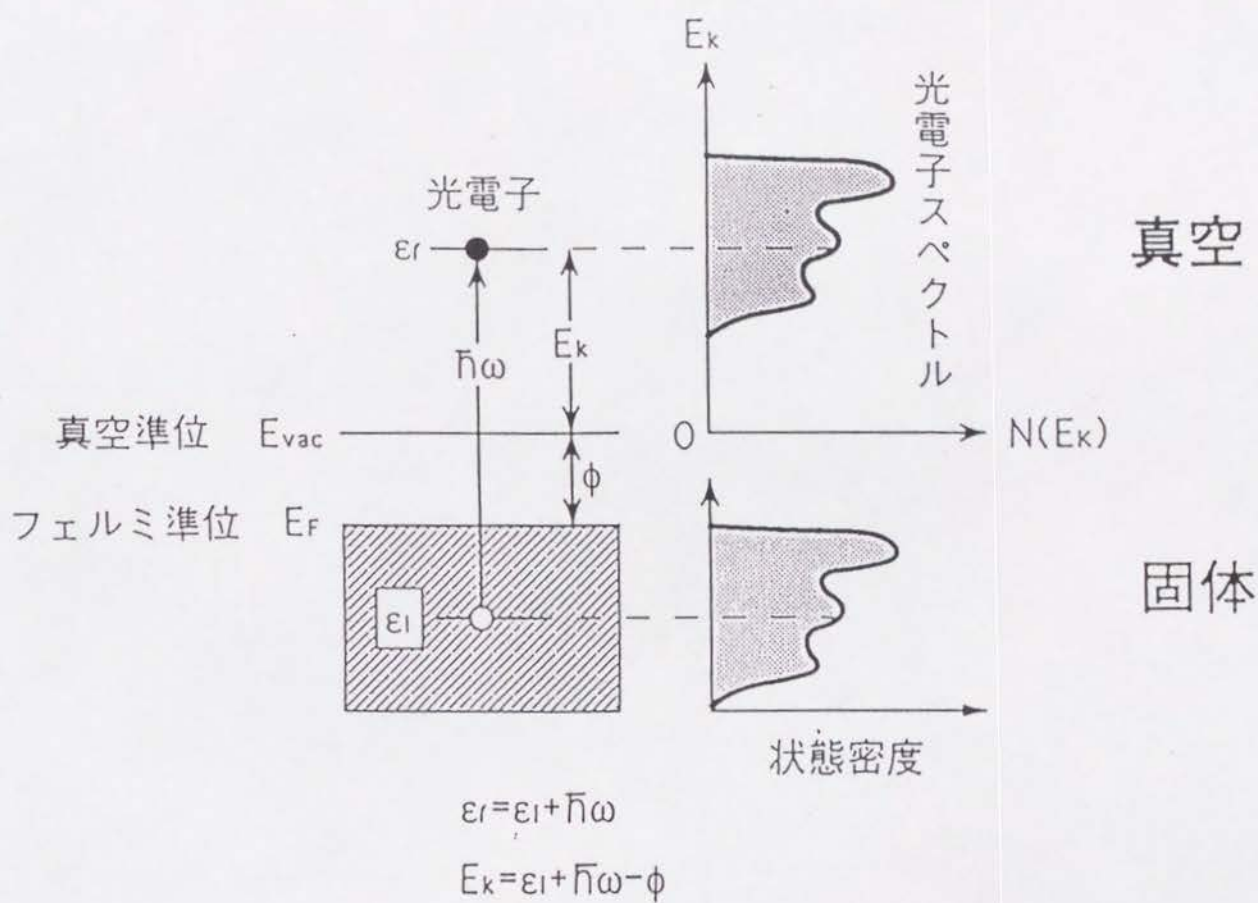


図 5

るエネルギー分布，いわゆる始状態バンドの k 分散の関係についての情報が得られる。

① k_{\parallel} の決定

図 5 に示すように，仕事関数 Φ の結晶に Φ より大きいエネルギーの光子 ω を照射したとき，フェルミ準位より下の始状態 $\varepsilon_i(k)$ から真空準位より上の終状態 $\varepsilon_f(k)$ へ遷移が生じたとすると，

$$\varepsilon_f(k) = \varepsilon_i(k) + \hbar \omega \quad (30)$$

また，前節と同様に，放出される光電子の運動エネルギーを E_k ，運動量を $\hbar p$ とすると，

$$E_k = \varepsilon_i(k) + \hbar \omega - \Phi = |\hbar p|^2 / 2m \quad (31)$$

この運動エネルギーの分布は，遷移確率の影響を受けるものの，ほぼ価電子帯の状態密度を反映する。

励起光を直線偏光とし，光の入射角を θ_i ，ベクトルポテンシャルを A ，光電子の放出角を θ_{ext} とすると，前節③で述べたように，光電子放出の際，運動量の平行成分が保存される（図 4）から，

$$p_{\parallel} \equiv ((2m/\hbar)^2 \cdot E_k)^{1/2} \times \sin \theta_{ext} \quad (32)$$

$$= |k_{\parallel} + G_{B\parallel} + G_{S\parallel}| \quad (33)$$

となる。ここで， $G_{B\parallel}$ はバルクの逆格子ベクトル， $G_{S\parallel}$ は表面の逆格子ベクトル， k_{\parallel} は始状態での電子の結晶運動量の平行成分である。(32), (33)式により，測定にかかる電子の運動エネルギー E_k と θ_{ext}

を選択することにより，任意の k_{\perp} の電子を観測することができることがわかる。

② k_{\perp} の決定

結晶表面では，表面垂直方向の並進対称性は崩れているので，運動量の表面垂直成分は保存されない。従って，(18)，(19)，(32)，(33)式などからだけでは， k_{\perp} を決定できない。

k_{\perp} を厳密に決定する方法としては，三角測量法⁽²⁾やブラッグ面法⁽³⁾⁻⁽⁵⁾などがあるが，いずれも，ひとつの k_{\perp} を決定するのに，20～30本のスペクトルを測る必要があり，労力が大変である。よって，通常は終状態を自由電子バンドで近似することにより k_{\perp} を求める方法がとられる。

終状態を自由電子的であると仮定すれば，前節③同様，終状態のバンドの底のエネルギーを E_0 とすると，

$$\varepsilon_f = (\hbar K)^2 / 2m + E_0 \quad (K = k + G) \quad (34)$$

となる。

また，図3からわかるように

$$\varepsilon_f - E_0 = E_k + V_0 \quad (35)$$

であるから，特に垂直放出 ($K_{\parallel} = 0$) の場合，

$$K_{\perp} = [(2m / \hbar^2)(E_k + V_0)]^{1/2} \quad (36)$$

が成立する。

また，斜め放出 ($\theta_{\text{ext}} \neq 0$) の場合は， E_k のうち，表面垂直成分は $E_k \cos \theta$ になるから，

$$K_{\perp} = [(2m/\hbar^2)(E_k \cos \theta + V_0)]^{1/2} \quad (37)$$

となる。

式 (36)，(37) より，内部ポテンシャル V_0 を適当に定めてやることにより，電子が固体内部でもっていた運動量の垂直成分 K_{\perp} を求めることができる。

2 - 1 - 3 角度分解紫外光電子分光の選択則

励起光が直線偏光の場合，これを利用することにより始状態の電子軌道の空間対称性を決定することができる。

結晶の鏡映面に関し，波動関数は偶または奇の対称性のいずれかをもつから，鏡映面内で光電子を検出すれば，その始状態は鏡映面に対し，偶か奇のどちらかの対称性を必ずもつはずである。以下，光電子の検出は鏡映面内で行なうとする。

(5) 式より，遷移確率は

$$P_{fi} \propto | \langle \text{終状態} | \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} | \text{始状態} \rangle |^2 \\ \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (38)$$

により与えられる。

終状態が鏡映面に関して奇対称の場合，この面上での存在確率は 0 であるので，観測にかからない。

従って、観測されるためには、終状態が鏡映面に関して偶対称であることが必要である。

運動量演算子 \mathbf{P} は検出面に関し偶対称であるから、(38)式により、遷移確率が 0 でないための条件は、結局、ベクトルポテンシャル \mathbf{A} と始状態の波動関数の積が、検出面に関して偶対称となることである。このことから、 \mathbf{A} が検出面に関して平行な場合は、始状態は検出面に関して偶対称で、 \mathbf{A} が検出面に関して垂直な場合は、始状態は奇対称となることがわかる（表 1）。

F C C 格子と B C C 格子の 3 次元ブリュアンゾーンは、図 6 に示されるとおりである。図より、F C C や B C C 格子には等価でない二種類の鏡映面が存在することがわかる。すなわち、F C C 格子に対しては、 Γ K L U X 鏡映面 [$(1\bar{1}0)$ 鏡映面] と Γ K W X 鏡映面 [(001) 鏡映面] が存在し、B C C 格子に対しては、 Γ H P N 鏡映面 [$(1\bar{1}0)$ 鏡映面] と Γ H N 鏡映面 [(001) 鏡映面] が存在する。

図 7 には、F C C 格子と B C C 格子の表面ブリュアンゾーンを示す。これとバルクの 3 次元ブリュアンゾーンの対応関係は図 8 に示される。図 8 からわかるように、 (100) 面と (110) 面については二種類の鏡映面が存在するが、 (111) 面については一種類のみである。

鏡映面内放出 [放出面 (検出面) = 鏡映面]

遷移モーメント = $\langle \text{終状態} A \cdot P \text{始状態} \rangle$	
$A \parallel \text{検出面}$	$\langle \text{偶対称} \text{偶対称} \text{偶対称} \rangle$
$A \perp \text{検出面}$	$\langle \text{偶対称} \text{奇対称} \text{奇対称} \rangle$

表 1

垂直放出の場合 (立方格子のとき)

結晶面	終状態	許される始状態		
(100)面	Δ_1	$A \parallel [001]$ Δ_5	$A \parallel [010]$ Δ_5	$A \parallel [100]$ Δ_1
(110)面	Σ_1	$A \parallel [001]$ Σ_3	$A \parallel [\bar{1}\bar{1}0]$ Σ_4	$A \parallel [110]$ Σ_1
(111)面	Λ_1	$A \parallel [\bar{1}\bar{1}0]$ Λ_3	$A \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$ Λ_3	$A \parallel [111]$ Λ_1

表 2

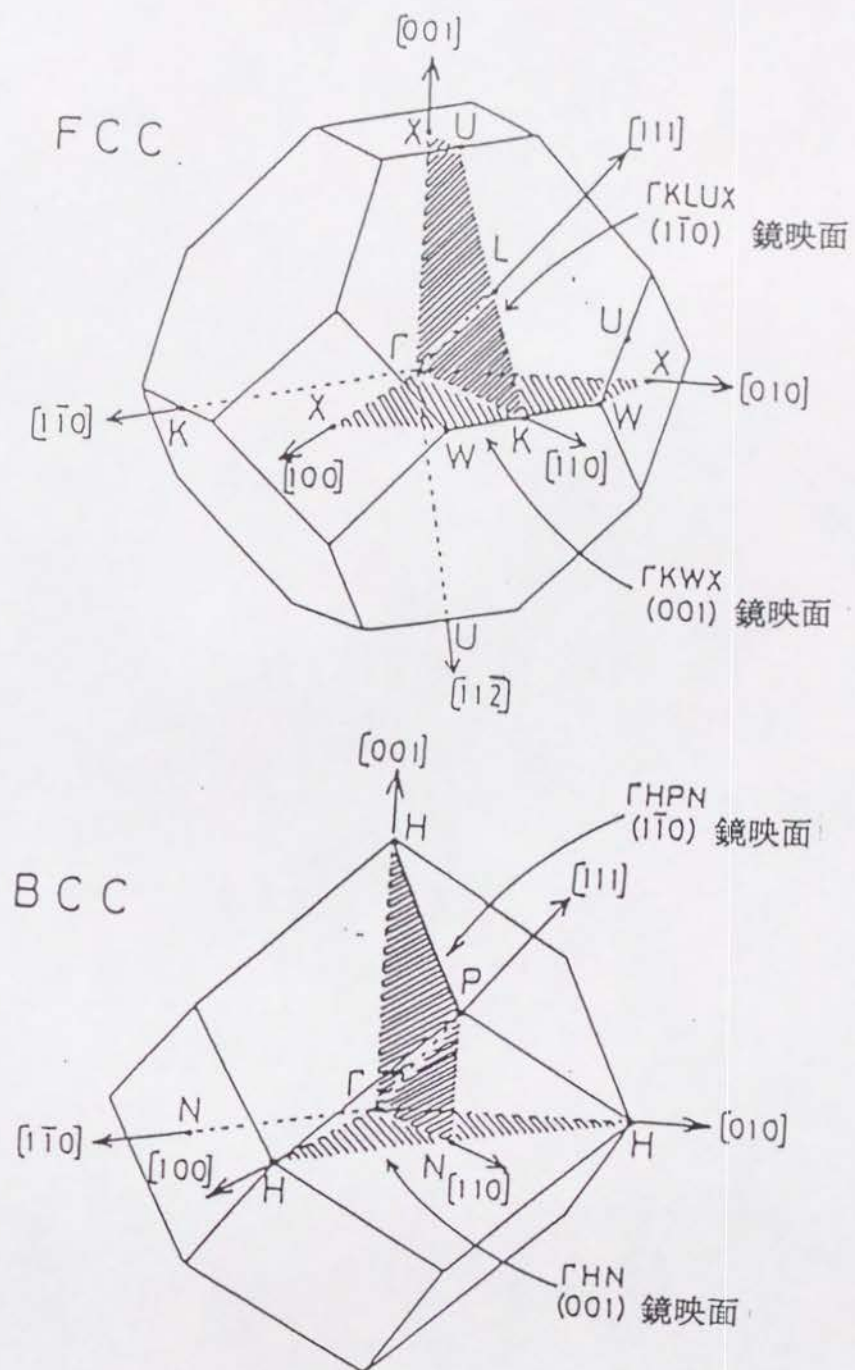


図6 FCC格子とBCC格子の
3次元ブリュアンゾーン

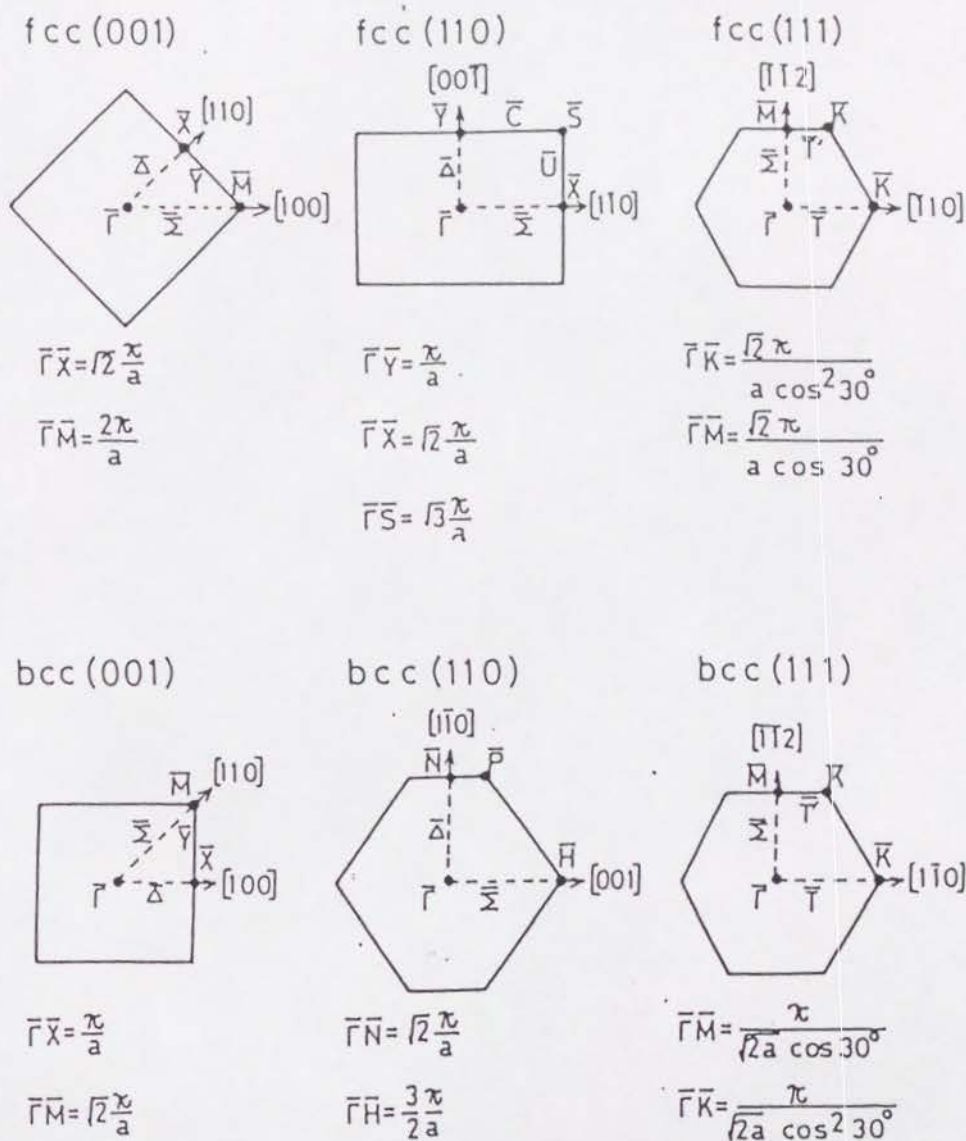


図 7 FCC格子とBCC格子の
表面ブリュアンゾーン

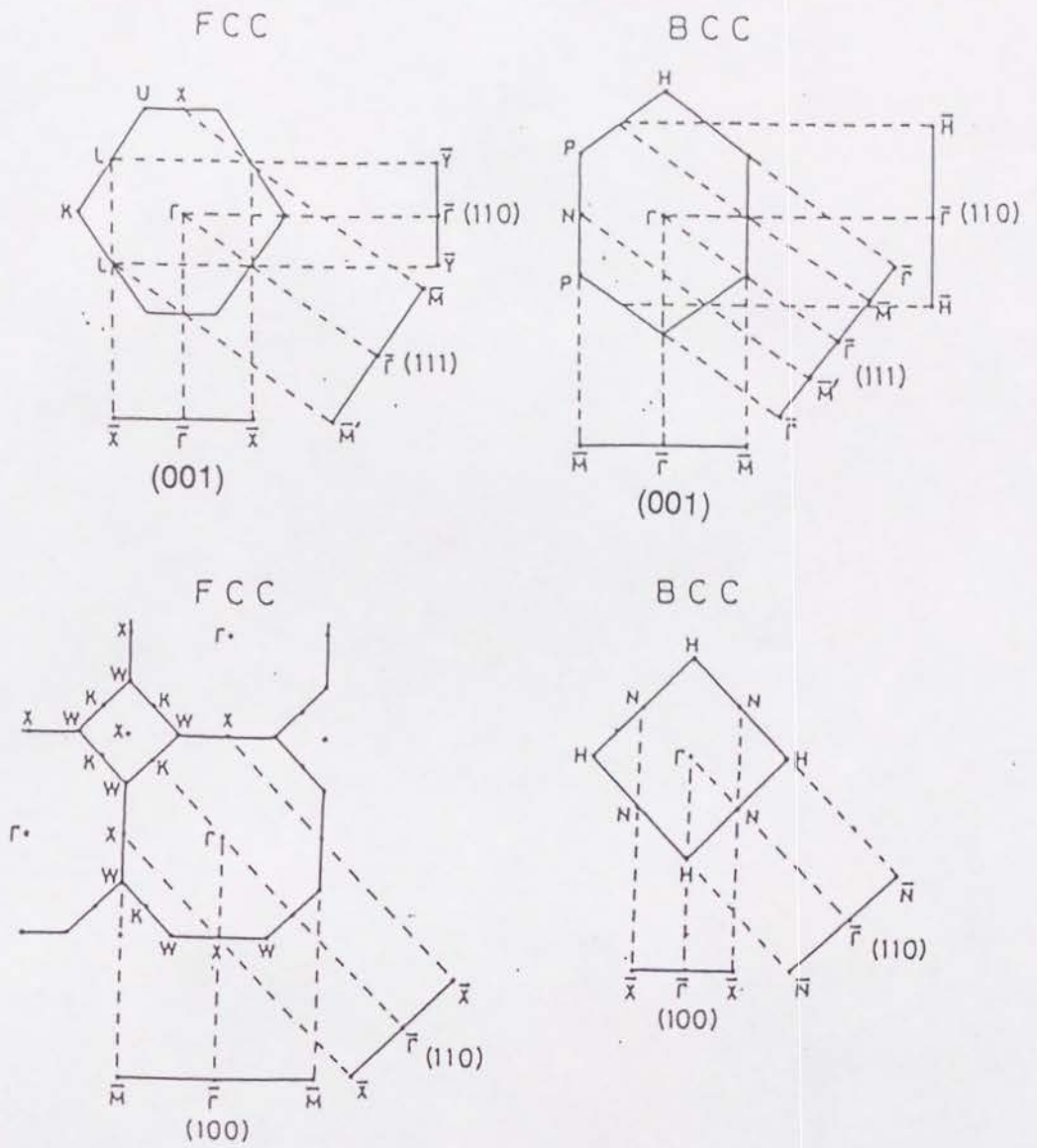


図8 表面ブリュアンゾーンと3次元ブリュアンゾーンの関係

(100), (110), (111)各面はそれぞれ, C_{4v} , C_{2v} , C_{3v} 対称であるから, 垂直放出の場合, 終状態はそれぞれ, 全対称の Δ_1 , Σ_1 , Λ_1 である。従って, 表1の選択則を用いれば, ベクトルポテンシャル \mathbf{A} の方向と, 検出される始状態の対称性の関係は表2のようになることがわかる。

ベクトルポテンシャル \mathbf{A} の方向は, 実際には, 入射角 θ_i および入射光に対する結晶面の向きを変えることにより設定する。図9に(110)結晶面を測定する場合の入射光と結晶の位置関係の例を示す。シンクロトロン放射光は95%以上直線偏光であり, そのベクトルポテンシャル \mathbf{A} は, 水平な面内を向いている。従って, 入射角を変えることにより, \mathbf{A} の表面垂直成分と水平成分の比を変えることができる。 \mathbf{A} の表面垂直成分を \mathbf{A}_\perp , 水平成分を \mathbf{A}_\parallel とすると, $\theta_i = 0^\circ$ のとき, $\mathbf{A}_\perp = 0\%$, $\mathbf{A}_\parallel = 100\%$ となる。本研究の場合, エネルギー分析器の幾何学的配置の関係から, $\theta_i < 25^\circ$ では分析器により入射光が遮られてしまう。従って, $\theta_i = 25^\circ$ が θ_i の下限であるが, このときでも, $\mathbf{A}_\perp^2 : \mathbf{A}_\parallel^2 = 1 : 5$ となり, \mathbf{A}_\parallel が支配的である。 θ_i を増加させていくと, $\mathbf{A}_\perp / \mathbf{A}_\parallel$ も増えていくが, 表面で入射波と反射波が定在波を作るため, \mathbf{A}_\perp の増加は頭打ちとなり, 結局, $\theta_i = 50 \sim 60^\circ$ で $\mathbf{A}_\perp / \mathbf{A}_\parallel$ は最大値 (~ 1) をと

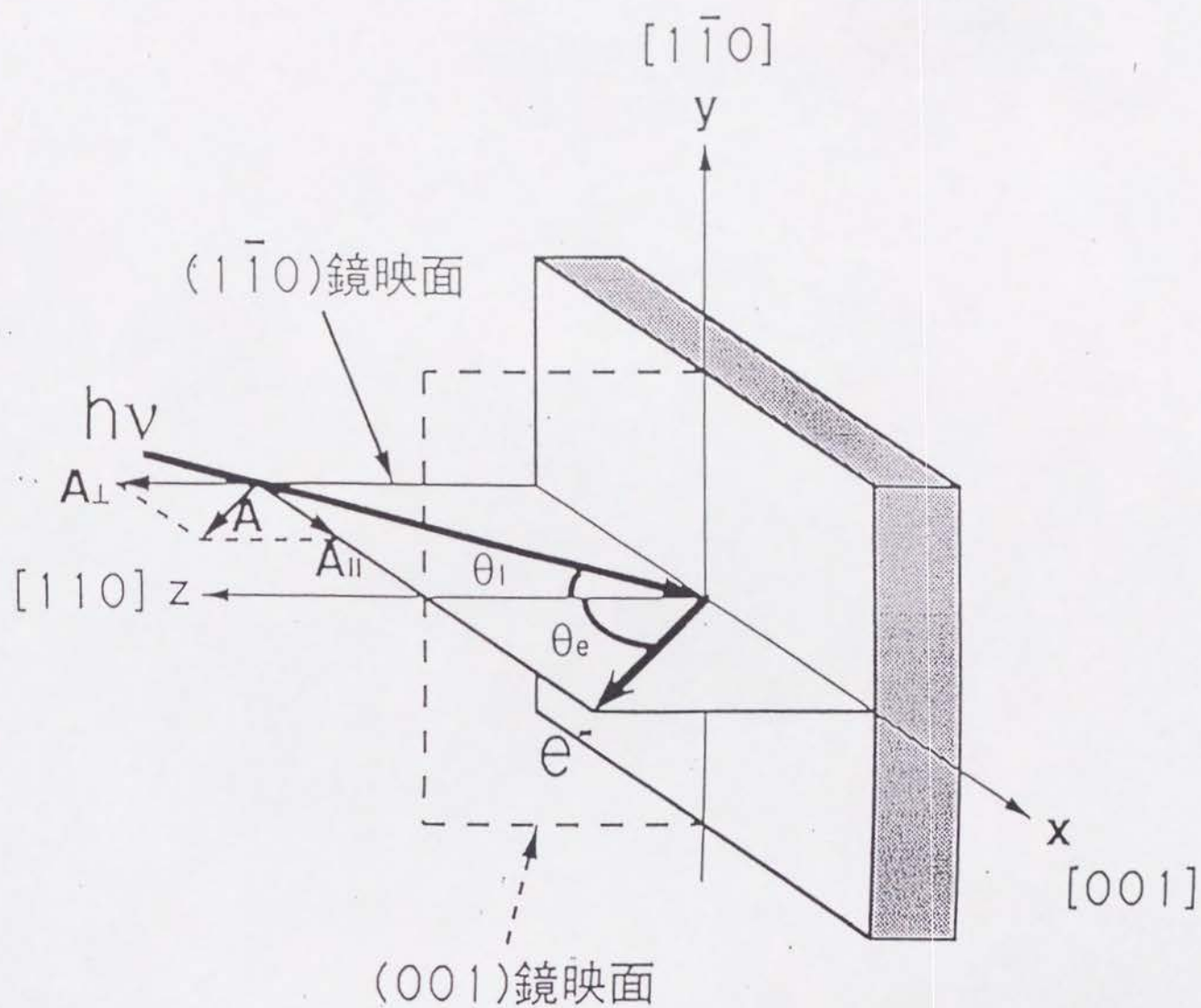


図9 (110) 面における入射光 $h\nu$ と光電子 e^- との位置関係

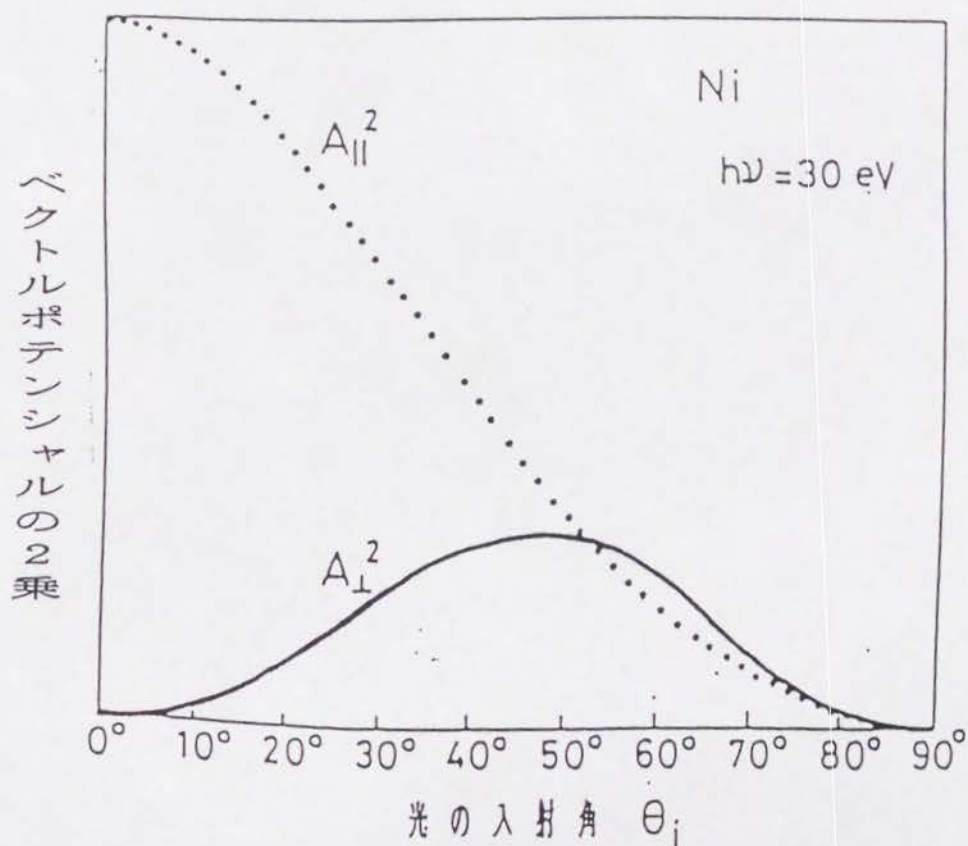


図 10 光の入射角とベクトルポテンシャルの
表面垂直成分，平行成分との関係
(ニッケルの場合)

る。ニッケルの場合の A_{\perp} と A_{\parallel} の関係を、図 10 に示す。この関係は、他の金属の場合でも定性的には同じである。

2 - 2 オージェ電子分光

オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy; AES) は、固体から発生するオージェ電子の運動エネルギーを測定することにより、表面付近の元素の分析を行なうものである。

物質に十分なエネルギーをもった X 線または電子線を照射すると、内殻電子が励起され内殻軌道に空孔ができる。その空孔は、それよりも上の準位（外殻側）にある電子によって埋められ、より安定したイオンに変わる。この緩和過程において生じた余分のエネルギーは、① X 線となって放出される（蛍光 X 線）か、または②別の電子を原子外に放出することに使われる。②の過程をオージェ過程といい、このとき放出される電子のことをオージェ電子という。例えば、図 11 に示されるような、内殻 W に空孔が生じ、X 殻の電子がこの空孔を埋めて、Y 殻の電子が原子外に放出されるような遷移を“W X Y オージェ遷移”とよぶ（W, X, Y = K, L, M, V など。（V は価電子帯 (valence band) を示す））。

$$E_K = E_W - E_X - E_Y - \phi$$

オージェ電子

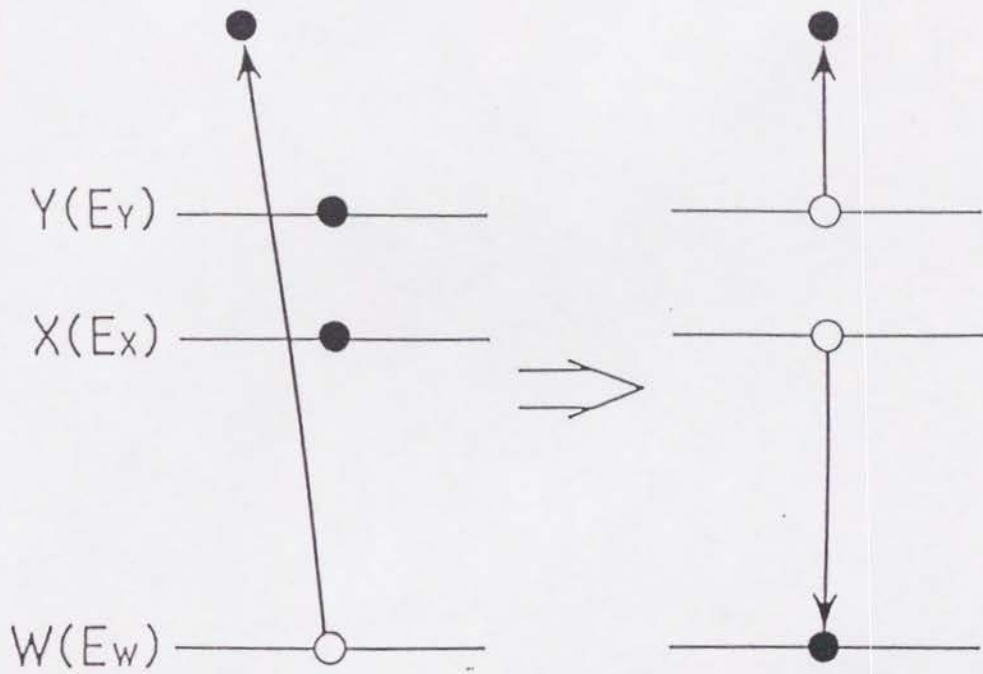


図 11 オージェ遷移

また、このとき放出される電子を“W X Y オージェ電子”という。特に、埋める電子と放出される電子が同じ内殻軌道にあるときをCoster-Kronig遷移、さらに、オージェ過程に寄与する3つの電子が同じ内殻軌道にあるときを、Super-Coster-Kronig遷移とよぶ。いずれも、オージェ遷移であることにちがいはないが、ふつうのオージェ遷移 ($W \neq X \neq Y$) よりもCoster-Kronig遷移は強度が強く、Super-Coster-Kronig遷移はさらに強度が強い。

W X Y オージェ電子のエネルギー E_{WXY} は、W, X, Y 殻の結合エネルギーをそれぞれ E_W , E_X , E_Y とし、終状態において、X, Y 殻に生じた空孔間の相互作用のエネルギーを U_{XY} , 緩和エネルギー (W 殻に空孔が生じたことによる X, Y 殻の電子が受けるクーロン引力の増加分) を R_{XY} とすると、

$$E_{WXY} = E_W - E_X - E_Y - U_{XY} + R_{XY} \quad (1)$$

で与えられるが、おおよそは

$$E_{WXY} \sim E_W - E_X - E_Y \quad (2)$$

であることが経験的にわかっている。従って、仕事関数を Φ とすると、真空中に放出されるオージェ電子の運動エネルギー E_K は、

$$E_K = E_W - E_X - E_Y - \Phi \quad (3)$$

と表わされる。結合エネルギー E_W , E_X , E_Y , および仕事関数 Φ は元素に固有の値をもつので、オージェ電子のエネルギー E_K を測定することにより、

試料の構成元素の分析を行なうことができる。

50～1000eVのオージェ電子の表面からの脱出深度は10Å以下であるので，このエネルギー領域にあるオージェスペクトルを測定することにより，表面数層の領域に存在する元素を分析することができる。検出感度は～0.01%単原子層で，特に軽元素の検出に適している。

本実験では，電子銃を内蔵した円筒鏡型電子エネルギー分析器（Cylindrical Mirror Analyzer; CMA）をエネルギー分析器として用いた。2次電子のバックグラウンドに比べてオージェピークの強度は非常に弱いので，バックグラウンドを抑制してオージェピークをきわだたせるために変調微分法をもちいて1次微分モードで測定した。

2 - 3 低速電子回折

低速電子回折（Low-Energy Electron Diffraction; LEED）は，表面数原子層の構造に関する情報を与える。

50～300eVのエネルギーをもつ電子線は，①1～2Åのde Broglie波長をもつ波動として振る舞い，しかも，②物質中での減衰距離が10Å程度なので，これを単結晶表面に入射すると，固体表面の原子配列

構造を反映した回折像を生じる。この回折像の形，大きさ，対称性などの観察や回折強度の解析から，固体表面の原子配列を調べることができる。低速電子の散乱断面積は大きいので，厳密には多重散乱を取り入れた動力学的理論を用いなければならないが，回折像の形状のみを取り扱う場合には，1回散乱のみを考慮した運動学的な方法で十分解釈が可能である。

さて，このように入射電子が結晶を構成する原子により1回だけ散乱されるとするとき，各原子から散乱された波を重ね合わせた散乱波の強度の様子を調べる。入射電子と散乱電子の波数ベクトルをそれぞれ k_0 ， k とすると，多重散乱を無視したボルン近似によると散乱振幅 $f(k_0 - k)$ は

$$\begin{aligned} f(k_0 - k) &= -m/2\pi\hbar^2 \\ &\times \int \exp(-ik \cdot r) \cdot V(r) \cdot \exp(ik_0 \cdot r) dr \quad (1) \end{aligned}$$

ただし， $V(r)$ は電子と原子の相互作用ポテンシャルで， m は電子の質量である。

j 番目の原子の位置を R_j とすると，結晶の周期性から， $V(r)$ は

$$V(r) = \sum_j v_j(r - R_j) \quad (2)$$

とかける。(2)を(1)に代入し，積分変数を $r' = r$

— R_j と変換すると,

$$\begin{aligned}
 f(k_0 - k) &= -m/2\pi \hbar^2 \\
 &\times \sum_j \int v_j(r') \cdot \exp(-i(k - k_0) \cdot r') dr' \\
 &\times \exp(-i(k - k_0) \cdot R_j) \\
 &= -m/2\pi \hbar^2 \\
 &\times \sum_j \bar{v}_j(k - k_0) \cdot \exp(-i(k - k_0) \cdot R_j)
 \end{aligned} \tag{3}$$

ここで, 表面第1層の2次元格子面のみを考えることにする。結晶表面の基本並進ベクトルを a , b とし, j 番目の原子の位置をこれらを用いて,

$$R_j = m \cdot a + n \cdot b + r_i \quad (m, n \text{ は整数}) \tag{4}$$

と表わすことにする。すると, (3)式は,

$$\begin{aligned}
 f(k_0 - k) &= -m/2\pi \hbar^2 \\
 &\times \sum_j \bar{v}_j(k - k_0) \cdot \exp(-i(k - k_0) \cdot r_i) \\
 &\times \sum_m \cdot \sum_n \exp(-i(k - k_0) \cdot (m \cdot a + n \cdot b))
 \end{aligned} \tag{5}$$

となる。ここで, i についての和を V_{k-k_0} と表わすと,

$$f(k_0 - k) = -m/2\pi \hbar^2 \cdot V_{k-k_0}$$

$$\begin{aligned} & \times \sum_m \exp(-i(k - k_0) \cdot (m \cdot a)) \\ & \times \sum_n \exp(-i(k - k_0) \cdot (n \cdot b)) \end{aligned} \quad (6)$$

さらに $k - k_0 = \Delta k$ と表わすと,

$$\begin{aligned} f(k_0 - k) &= -m/2\pi \hbar^2 \cdot V_{k-k_0} \\ & \times \frac{\exp(-iM \cdot \Delta k \cdot a/2) \cdot \sin(M \cdot \Delta k \cdot a/2)}{\exp(-i\Delta k \cdot a/2) \cdot \sin(\Delta k \cdot a/2)} \\ & \times \frac{\exp(-iN \cdot \Delta k \cdot b/2) \cdot \sin(N \cdot \Delta k \cdot b/2)}{\exp(-i\Delta k \cdot b/2) \cdot \sin(\Delta k \cdot b/2)} \end{aligned} \quad (7)$$

従って, 散乱強度 I は,

$$\begin{aligned} I &= |f(k_0 - k)|^2 \\ &\sim \frac{\sin^2(M \cdot \Delta k \cdot a/2)}{\sin^2(\Delta k \cdot a/2)} \times \frac{\sin^2(N \cdot \Delta k \cdot b/2)}{\sin^2(\Delta k \cdot b/2)} \end{aligned} \quad (8)$$

特に, 結晶が斜方晶で, a と b が直交するとき, 例えば, a を x 軸方向に, b を y 軸方向にとると, (7) 式は,

$$I \sim \frac{\sin^2(M \cdot \Delta k_x \cdot a/2)}{\sin^2(\Delta k_x \cdot a/2)} \times \frac{\sin^2(N \cdot \Delta k_y \cdot b/2)}{\sin^2(\Delta k_y \cdot b/2)} \quad (8)$$

となる。この形は, いわゆるラウエ関数の積になっており, Δk_x と Δk_y が, それぞれ, $2\pi/a$ と $2\pi/b$ の整数倍の値を同時にとるときにのみ鋭いピークを示す。ここで, $2\pi/a$ と $2\pi/b$ は, 表面の2次元の単位逆格子ベクトルで, 一般に, それぞれ a^* , b^* と表わされる。結局, 入射電子と散乱電子の波数ベクトルの表面平行成分の差 $\Delta k (= \Delta k_x + \Delta k_y)$ が2次元逆格子ベクトル $G (= h \cdot a^* + l \cdot b^*)$ (h, l は整数) に等しくなるときにのみ散乱強度が大きくなることがわかる。ま

た，このような散乱で生じた回折点を， $h1$ 反射とよぶ。

実際に回折像を求めるには，“Ewaldの作図”と呼ばれる方法を使う。今，簡単のため格子定数 a の正方格子について考える。表面では深さ方向の周期性が失われているので，逆格子点は表面垂直方向に無限に長い逆格子ロッドによって置き換えられる。弾性散乱の場合，入射電子と散乱電子の波数ベクトルの大きさは等しい ($|k_0| = |k|$) ので，図 1 2 に示すような作図によって散乱条件 $\Delta k = G$ を満たすような散乱電子の波数ベクトルを求めることができる。特に，通常の L E E D 装置のように電子線を表面に垂直に入射する場合， (hk) 逆格子ロッド上に散乱された電子の波数ベクトルに対して，

$$k \cdot \sin(2\theta) = (h^2 + k^2)^{1/2} \cdot (2\pi/a) \quad (9)$$

が成り立つ (2θ は入射電子線と散乱電子線のなす角)。 k を波長 λ に書き換えて，式を変形すると，

$$a = \{ (h^2 + k^2)^{1/2} \lambda \} / \sin(2\theta) \quad (10)$$

が得られる。すなわち，蛍光スクリーンの回折スポットの位置から 2θ を求め，また，

$$\lambda = (150/V(\text{eV}))^{1/2}$$

$$(V \text{ は入射電子のエネルギー}) \quad (11)$$

から，波長 λ を求めておけば，格子定数 a が得られることがわかる。

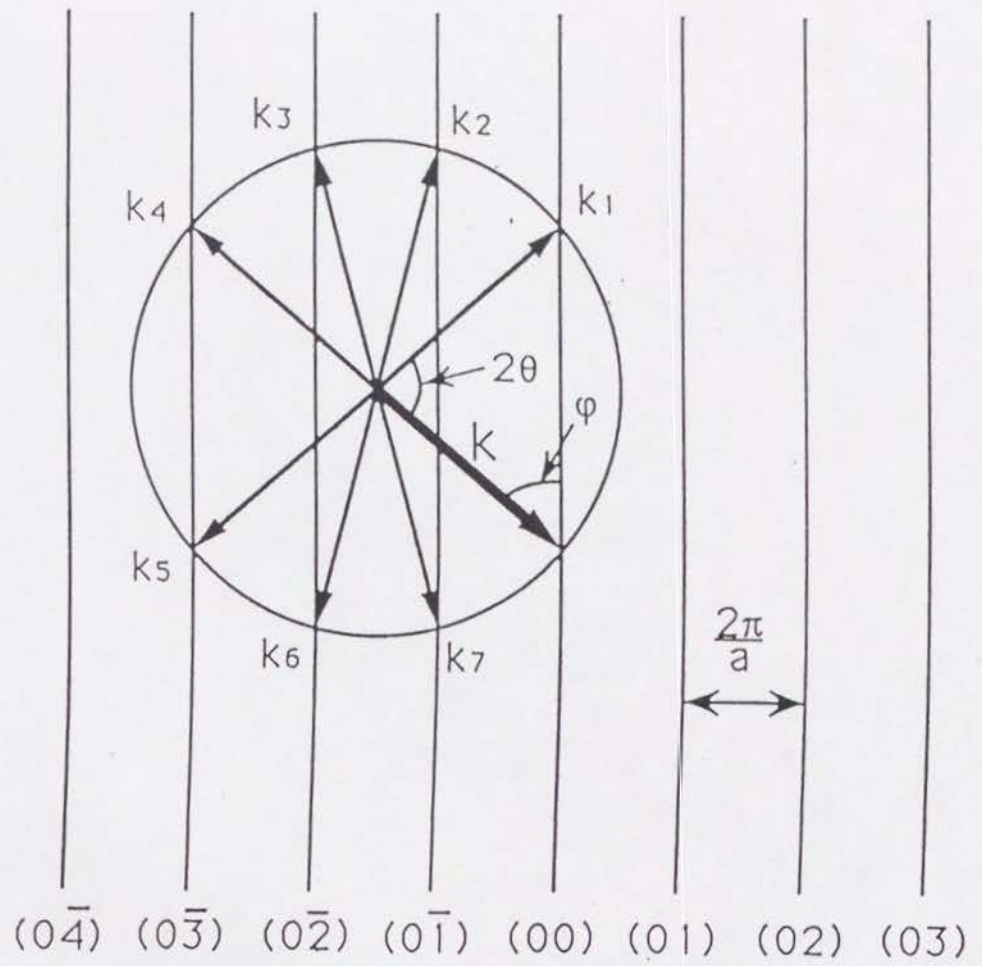


図 12 Ewald の作図

(k は入射波の波数ベクトル , k_1, k_2, \dots は散乱波の波数ベクトルを表す)

第 3 章 実験

3 - 1 実験装置

実験は，京都大学理学部化学教室および高エネルギー物理学研究所放射光実験施設ビームライン（BL）- 11Dで行なった。

京都大学では，試料ホルダーの作製とホルダーへの試料の取り付け，および超高真空チェンバー内の試料表面の清浄化，オージェ電子分光実験，低速電子回折実験と励起光としてヘリウム共鳴線（ $h\nu = 21.2\text{eV}(\text{HeI}), 40.8\text{eV}(\text{HeII})$ ）を用いた角度分解光電子分光実験を行なった。チェンバー内の排気は，大気から $\sim 10^{-3}\text{Torr}$ まではロータリーポンプとソーブションポンプを用いて行ない，さらに， $\sim 10^{-3}\text{Torr}$ から $\sim 10^{-10}\text{Torr}$ まではターボ分子ポンプ，チタンサブリメーションポンプ，イオンポンプを併用して排気した。オージェ電子分光には，ファイ社製の円筒鏡型電子エネルギー分析器（Cylindrical Mirror Analyser; CMA）を使用した。また，低速電子回折装置や，角度分解光電子分光実験に用いた 127° 同軸円筒型電子エネルギー分析器は自作のものを使用した。

高エネルギー物理学研究所では，オージェ電子分光実験，低速電子回折実験およびシンクロトロン放

射光を励起光とする角度分解光電子分光実験を行なった。これらの測定装置は、図13のイラストで示めされるように同一真空槽内に設置され、その場 (in site) 観察できるようになっている。実際には、使用したチェンバーは上下2段からなり、上段にはイオン銃、四重極質量分析計、電離真空計 (B-A ゲージ) およびパーキン・エルマー・ファイ社製の低速電子回折装置とファイ社製の円筒鏡型電子エネルギー分析器 (CMA) が取り付けられている。イオン銃は、試料表面の清浄化のために Ar^+ イオン衝撃を行なうとき使用する。四重極質量分析計はチェンバー内の残留ガスの分圧を調べるためのものである。また、CMA はオージェ電子分光実験に使用される。下段には、角度分解光電子分光実験用の 150° 半球型電子エネルギー分析器が組み込まれている。この分析器は、測定試料を中心として、水平および垂直方向に独立に回転できるようになっている。また、チェンバーには、 Ar^+ イオン衝撃用の Ar ボンベと、試料表面清浄化用の酸素ボンベが取り付けられている。チェンバー内は、京都大学の実験チェンバー同様、ターボ分子ポンプ、チタンサブリメーションポンプ、およびイオンポンプによって排気され、到達真空度は $\sim 1 \times 10^{-10}$ Torr であった。

実験に使用したマニピュレーターは、XYZ 駆動部のみ V G 社製のものを使用したが、他の部分は自

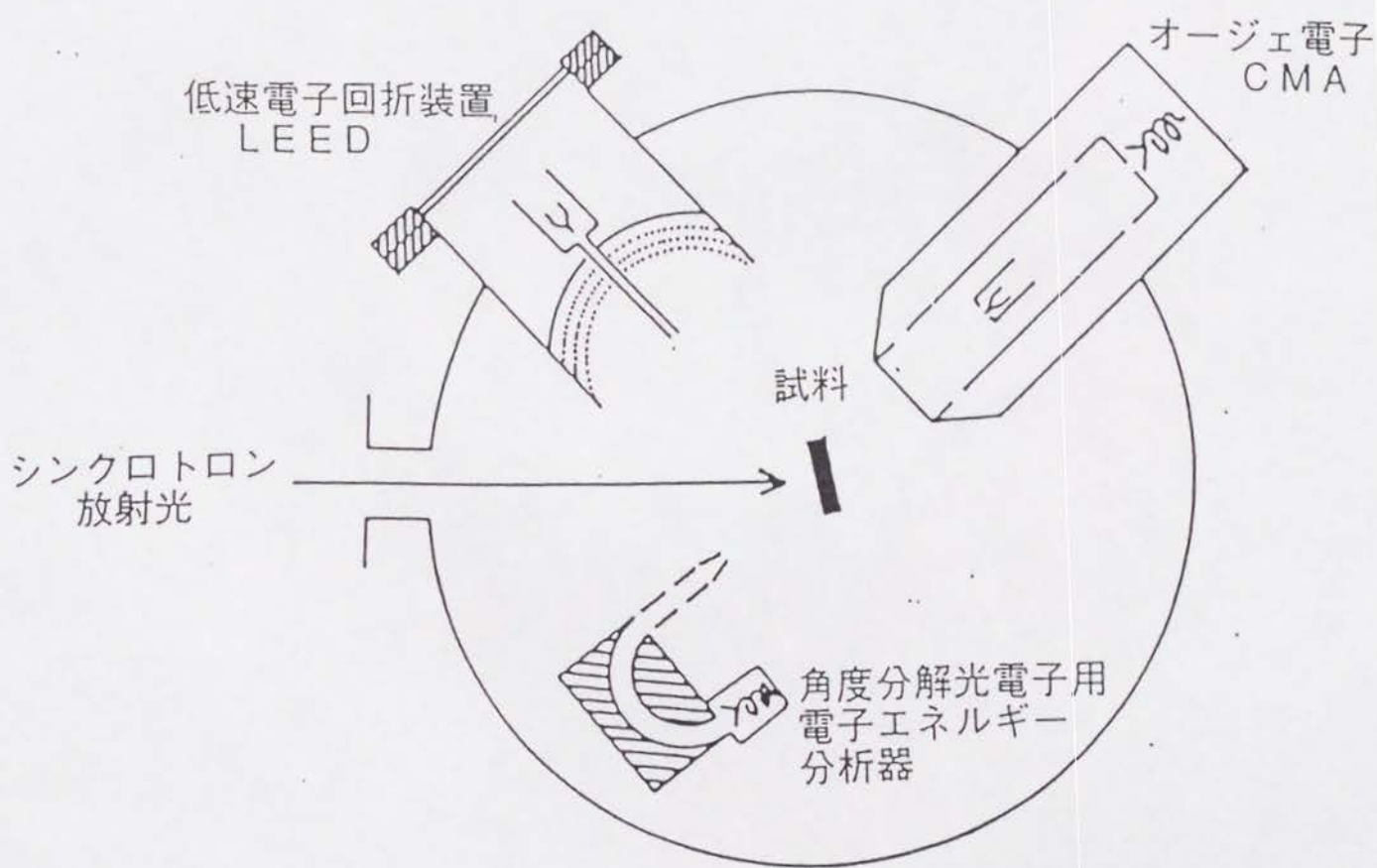


図 13 測定装置の配置 (模式図)

作したものを用いた。マニピュレーター下部先端には液体窒素溜めがあり，ここに液体窒素を流し込むことにより，熱伝導で，試料ホルダーを通じて試料を冷却することができる。冷却時の試料温度は約 80 K であった。

試料ホルダーは，非磁性・高融点で蒸気圧も比較的低いタantal (Ta) を使用して自作した。直径 6 mm × 厚さ 2 mm の試料を円筒形のホルダーで固定し，加熱は，試料裏側に設置されたタングステンフィラメントを通電加熱することにより行なった。ホルダーに予め溶接しておいたアルメルクロメル熱電対を用いて，加熱および冷却中の試料温度の計測を行なった。

3 - 2 試料および清浄表面の作製

3 - 2 - 1 試料

鉄 (Fe) は，常温で体心立方 (bcc) 構造 (α 鉄) をとり，格子定数は $a = 2.87 \text{ \AA}$ ，金属結合半径 1.24 \AA ，融点は 1540°C である。910°C 以上では立方最密 (fcc) 構造 (γ 鉄) が安定となり，さらに，1400°C 以上では再び体心立方 (bcc) 構造 (δ 鉄) が安定となる。また， α 鉄は強磁性であるが，770°C 以上で常

磁性に変わり，これは β 鉄と呼ばれる。本研究で使
用したFe(110)試料は，英国Metals Research
社より購入したもので，直径6mm，厚さ2mmの円
盤状，純度99.99%の単結晶である。

3 - 2 - 2 試料表面の清浄化

まず，試料を真空槽に入れる前の段階として，大
気中で次の様な処理を行なった。

- (1) エメリーペーパー（2000番程度）による粗研磨
- (2) ダイヤモンドペースト（ 0.25μ ）による機械研
磨
- (3) アルミナ研磨剤（ 0.05μ ）による機械研磨
- (4) 濃硝酸（12N）をエチルアルコールで3%に希
釈した溶液（ $3\%HNO_3-CH_3CH_2OH$ 溶液）で試料表
面を化学研磨する。研磨後は，余分な硝酸をア
ルコールで洗い流す

以上の処置を施したのち，試料を試料ホルダーに
取り付け，そのホルダーを測定用マニピュレーター
に装着する。このときホルダーには試料温度測定用
のアルメル-クロメル熱電対を予め溶接しておき，
その熱電対に強く密着するように試料を取り付ける。
また，マニピュレーターには試料加熱用のタングス

テンフィラメントがついており，真空槽に試料を導入したあとも，真空槽外から温度をモニターしながら試料を加熱できるようになっている。

配線・絶縁等をチェックしたのち，マニピュレーターを超高真空槽に組み込み，真空槽内の圧力が $\sim 1 \times 10^{-10}$ Torrになるまで排気する。

超高真空中で行なう清浄化処理は以下のとおりである

(5) Ar^+ イオン衝撃により，試料表面を原子単位で削り取る

このとき，イオンの加速電圧は500～600 eV，試料電流は約 $10 \mu\text{A}$

1回につき，20分から1時間行なう

(6) (5)の処理の後，400℃で20分間の加熱を行なう

これにより， Ar^+ イオン衝撃によりダメージを受けた試料表面が均される効果がある

(5)と(6)を合わせて1セットとして，これを繰り返す。この過程中，ときどきオージェ電子分光により，表面不純物(S, Ar, C, N, Oなど)の量を検査してやる。初期の段階で清浄化の対象となる不純物は，主として，試料表面に形成される酸化物(酸素)であるが，これは(5)と(6)の処理を数十回繰り返す。

返すことによりほぼ除去される。また、不純物炭素については次の処理を行なって除去する。

(7) 試料を微量 ($0.001 \sim 0.1\text{L}$ ($1\text{L} = 10^{-6}\text{Torr}\cdot\text{sec}$) 程度) の酸素に露出しながら、 $650 \sim 700^\circ\text{C}$ で短時間加熱

以上の処理を、表面不純物の量がオージェ電子分光の検出限界 ($1/300$ 単原子層程度) 以下になるまで行なった。また、表面原子の規則性に関しては、LEEDにより検査し、シャープな (1×1) のLEEDパターンを示す清浄表面が得られるまで、上の処理を行なった。

第 4 章 F e (110) 清 浄 表 面

4 - 1 序

F e 金属に対する紫外光電子分光 (U P S) による研究は, 1967年 Blodgettと Spicer⁽⁶⁾により始まり, 引き続いて1969年に Eastman,⁽⁷⁾および1976年に Pessa⁽⁸⁾らにより行なわれた。これらの実験はいずれも蒸着膜に対するもので, スペクトル中の細かい構造がぼやけている上, 表面の清浄性の点でも問題があったと思われる。しかしながら, この中でも, ヘリウム放電管 (20.8eV) を励起光源に用いた Pessaらの実験では, フェルミ端から0.6eV下のところにかなり大きな3dバンドのピークが初めてはっきりと観測された。

単結晶の F e に対する測定は, 1978年に Heimannと Neddermeyer⁽⁹⁾により行なわれた。彼らは F e の (100), (110), (111) 各面に対し, 希ガス放電管を用いて, 11.83, 16.85, 21.22eVのエネルギーをもつ真空紫外光を励起光とした光電子分光実験を行なった。各面に対して室温で垂直放出スペクトルを測定した結果, Pessaらが指摘したフェルミ端以下0.6eVのピークの存在を再確認した。そして, Singhら⁽¹⁰⁾によるバンド計算の結果との比較からこのフェルミ端近くのピークは majority spin (↑スピン) のバン

ドによるものとした。そして得られたスペクトルは常磁性 Fe に対するバンド計算よりも、強磁性 Fe に対する計算結果との対応のほうが良いと結論した。彼ら自身は、得られたスペクトルがブリュアンゾーン内のどこを測定したことになるかについての考察は行っていないが、彼らが観測したフェルミ端直下のピークは、例えば、(110)面では、フェルミ端から 1eV 以内に存在する minority spin (\downarrow スピン) バンドと majority spin (\uparrow スピン) バンドから成っていると考えられる。

同年、Kevan ら⁽¹¹⁾ はこれとは独立に、Fe (100) 面に対して、ヘリウム共鳴線 (21.2 eV) を用いて、測定する光電子の放出角を変えながらいくつかの準位についてその分散関係を測った。さらに彼らは、直接遷移が生じていると仮定して実験から得られた分散関係を Callaway⁽¹²⁾ のバンド計算の結果と比較したが、それは強磁性 Fe に対するバンド計算の結果と非常によく対応していた。この結果は、既に広く受け入れられていた遷移金属強磁性に対する遍歴電子モデルを裏付けるものであった。また、彼らは \uparrow スピンバンドと \downarrow スピンバンドのエネルギー差 (交換分裂) の大きさがブリュアンゾーン内で一定でなく、それぞれ異なった分散関係をもつことについても指摘した。

1979 年には Schulz ら⁽¹³⁾ も (111), (100), (110) 各

面に対するヘリウム共鳴線(21.2eV, 40.8eV)を用いた測定を行ない, TawilとCallaway⁽¹⁴⁾によるバンド計算と比較したが, 定性的には一致しているという結果が得られたものの, 面の違いによるスペクトルの差が顕著でないなど, 細かい構造がスペクトル中に現れていない。

1980年にはシンクロトロン放射光を利用した測定が登場する。Eastmanら⁽¹⁵⁾は, Fe(111)面に対して, エネルギー可変の特徴を利用してブリュアンゾーン内のP点付近について詳しい測定を行ない, その結果をCallawayとWangによるバンド計算の結果と比較した。そして, dバンドの幅は理論値より10%ほど小さいだけであること, また, 交換相互作用による分裂の大きさはP点で約1.5eVで, ほぼ理論値と一致することを見い出した。これらのことから, Niに比べればバンド計算との対応はかなりよいと結論した。

Fe(110)面に対する研究は, TurnerとErskineによって, 1982年に行なわれた。⁽¹⁶⁾彼らは希ガス共鳴線を励起光として用いながらも, 励起光のエネルギー範囲を広くとることにより, Γ 点からN点の間の各バンドの分散関係を調べた。その結果, Γ 点における交換分裂の幅を2.08eVであるとした。さらにTurnerら⁽¹⁷⁾は, 1984年, 測定対象を(110), (111), (100)各面に増やし, しかもシンクロトロン放射光

を用いて光の偏光を利用することにより非常に詳しくブリュアンゾーン内の各バンドの分散の様子を調べた。そして、得られたバンドの分散関係をいくつかのバンド計算の結果と比較した結果、CallawayとWang⁽¹²⁾によるv B Hポテンシャル⁽¹⁸⁾を用いた計算が実験結果をかなりよく再現し、結合エネルギーのずれの程度は平均すると8%以下であるとした（ただし、フェルミ端付近ではこのずれはやや大きくなり、10%ほどになる）。この結果、dバンド幅や交換分裂に対する電子相関の影響は、Niに比べるとかなり小さいと結論した。また、注目されるのは、(100)面に対する測定において、表面準位が観測されたことである。この表面準位は、表面磁性（強磁性）を担うものとして、現在では、スピン偏極光電子分光を用いて詳しく研究されている。

Turnerらとは独立に、1985年には匂坂ら⁽¹⁹⁾により、(110)面に対してシンクロトロン放射光を用いた角度分解光電子分光実験が行なわれた。彼らの結果は、基本的にはTurnerらの結果と一致し、Feに対する一電子描像の正当性を確固たるものにした。

以上のように、Fe清浄面の電子状態は、これまでのところCuほどではないもののNiに比べればバンド計算の結果と角度分解光電子分光から得られた各バンドの分散関係はかなりよく一致するとされる。図14に匂坂らが行ったFe(110)面に対する

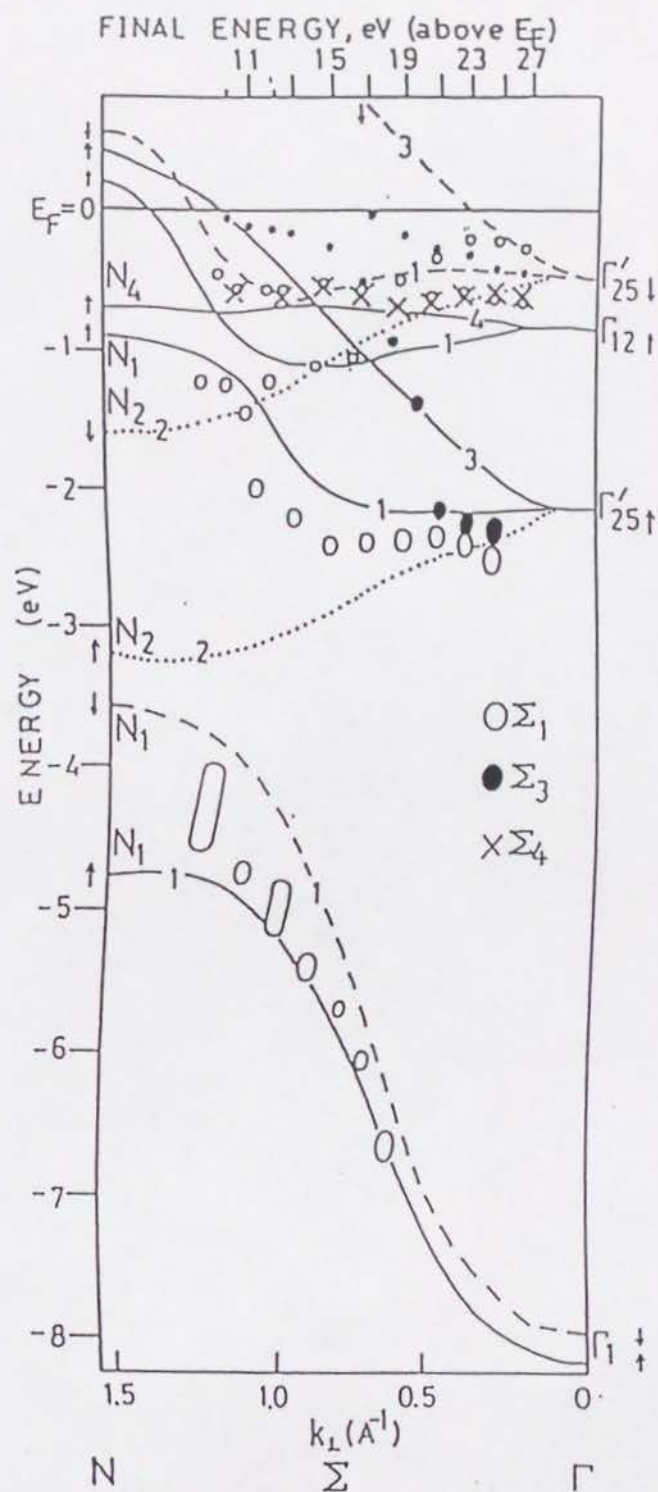


図14 Γ - Σ -N方向のバンドの分散関係
 (匂坂らによる (文献19) \circ, \bullet, \times はそれぞれ
 $\Sigma_1, \Sigma_3, \Sigma_4$ 対称のバンドを表す。
 実線および波線はCallawayとWangによるバンド
 計算 (文献12) で、それぞれ \uparrow スピンと \downarrow スピンの
 バンドを表す)

A R U P S の実験データと Callaway と Wang⁽¹²⁾ の行ったバンド計算の結果との比較を示す。フェルミ準位付近に存在して、 $\Gamma_{25'}$ 点や Γ_{12} 点につらなる分散幅の狭いバンドは d バンドで、フェルミ準位から離れた結合エネルギー $4 \sim 8 \text{ eV}$ のところに存在する分散幅の大きいバンドは s バンドである。フェルミ準位付近では 5 本のバンドが錯綜していて見づらいが、バンド計算と同じ対称性をもつバンドが、実験でも同じ数だけ観測されているのがわかる。このようにバンド計算との対応がよいことから、Fe の電子状態は一電子描像によりよく記述できることがわかるが、これは、Fe において電子相関があまり強くないことを示している。実際、加藤ら⁽²⁰⁾ による価電子帯サテライトピークの研究によれば、電子相関が強い Ni には存在するサテライトピークが、Fe では存在しないことが明らかにされている。

これまでのところ、遍歴電子が担う強磁性という観点から、バンド構造を問題にするとき、交換相互作用による影響ばかりを注目してきたが、スピンの存在による別の寄与としてスピン軌道相互作用による影響も考えられる。これは、Schrodinger の波動方程式を相対論的な Dirac 方程式に拡張することにより生じる項に基くもので、非相対論の枠内では生じえない効果である。スピン軌道相互作用の大きさは、原子番号とともに大きくなるので、現実には、

原子番号の大きい原子でしか観測されない。実際、これまでにバンドにスピン軌道分離が生じていることが実験により確認されたのも、Mo（文献21）、Pd（文献22）、Ag（文献23,24）等の4d遷移金属やW（文献25）、Pt（文献26）、Au（文献26）等の5d遷移金属、あるいは、3d遷移金属の中では、Cu（文献27）とZn（文献28）といった原子番号の大きな金属ばかりである（このうち、MoとWではスピン軌道相互作用により生じたバンドギャップ中に表面準位の存在が観測されている）。従って、Fe清浄面に対するこれまでの研究においては、スピン軌道相互作用による影響はあまり問題にされなかったし、また、観測されたという報告もない。

本研究では、以上の経緯にもかかわらず、Fe金属において初めて相対論的効果（スピン軌道相互作用）による影響がフェルミ準位付近のバンドにおいて観測された。他の遷移金属と比較しながら詳しく報告する。

4 - 2 実験

Fe(110)表面の清浄化は、3 - 2 - 2節で述べた方法により行なう。清浄化されたFe(110)試料は、液体窒素で80Kに冷却した状態で角度分解光電

子分光の測定を行なった。この温度では、Feは強磁性状態である。

Fe(110)試料は[001]方向が水平になるように取り付けたので、角度分解光電子分光測定中は常に、入射光のベクトルポテンシャル(A)は[001]方向に平行になっている。

また、到達真空度は 1×10^{-10} Torrであった。

4 - 3 結果と考察

図15に示してあるのは、入射光(励起光)エネルギー($h\nu$)を25eVにして測定した、80KにおけるFe(110)清浄表面の垂直放出スペクトルである。光の入射角は 25° と 45° の2つの場合について測定した。第2章で述べたように、入射角を変えて測定すると、入射光のベクトルポテンシャルAの試料表面平行成分 A_{\parallel} と垂直成分 A_{\perp} の比が変わるので、異なった対称性をもつ始状態を選別することが可能になる。すなわち、入射角が 25° のときは A_{\parallel} ([001]に平行)成分が支配的で A_{\perp} ([110]に平行)成分は少ないため、 Σ_3 の対称性をもつ始状態が強く観測されるのに対し、入射角が 45° のときは A_{\parallel} 成分と A_{\perp} 成分の大きさが同じくらいになるので、 Σ_1 と Σ_3 の対称性をもつ始状態が同じ程度の大きさで観測される。

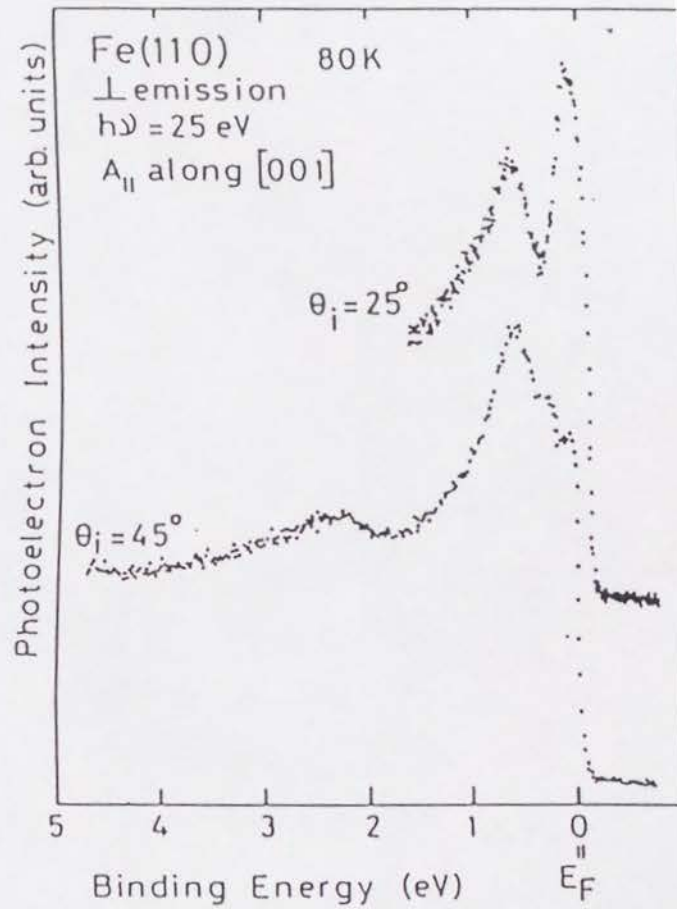


図15 Fe(110)清浄表面の垂直放出スペクトル
 (入射角依存性)

さて、入射角 45° のときのスペクトルをみると、フェルミ端を基準にした結合エネルギー (E_B) がそれぞれ、 $0.19, 0.36, 0.75, 2.5\text{eV}$ のところにピークが存在する。このうち、 0.19eV のピークのみ、入射角が 25° のときに比べて、 45° のときのスペクトルでは相対強度が減少していることがわかる。このことから、表 2 の選択則を考慮すると、 0.19eV のピークは Σ_3 対称で、他の 0.36eV と 0.75eV のピークは Σ_1 対称であることがわかる。

フェルミ端から $E_B \sim 1\text{eV}$ 付近までの間を、 $h\nu$ を 23eV から 40eV まで変えて垂直放出スペクトルを測ったものが図 16 である。明らかに $E_B \sim 0.2, 0.4, 0.7\text{eV}$ のところにピークが存在し、 $h\nu$ が変化すると共に、これらのピークがシフトしているのがわかる。

終状態として Σ_1 対称の自由電子状態を考え、内部ポテンシャル V_0 を、以前句坂⁽¹⁹⁾らが同じ $\text{Fe}(110)$ を対象に行なった実験のときと同様に、 $V_0 = 8.9\text{eV}$ とおくと、ある結合エネルギーをもつ準位に対して、そのときの入射光エネルギーがわかれば 2-(36)式から $[110]$ 方向の波数ベクトル (k_{\parallel}) が求まる。このようにして求めたピークの結合エネルギーと k_{\parallel} の関係を、バルクのブリルアンゾーン内の $\Gamma - \Sigma - N$ 方向に対してプロットしたものが図 17 である。図 17 の中で、フェルミ準位から $E_B \sim 1\text{eV}$ 付近までを特に拡大したのが図 18 である。図 17

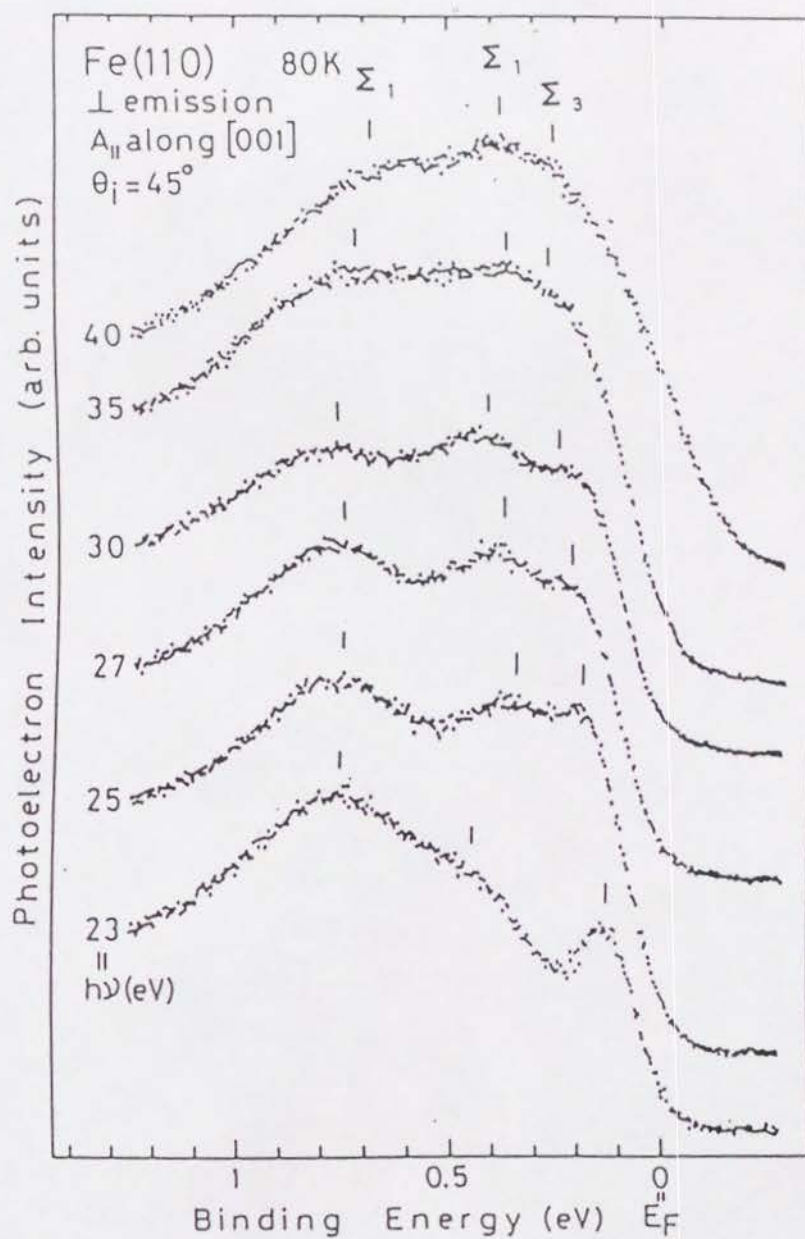


図16 Fe(110)清浄表面の垂直放出スペクトル
 (励起エネルギー依存性)

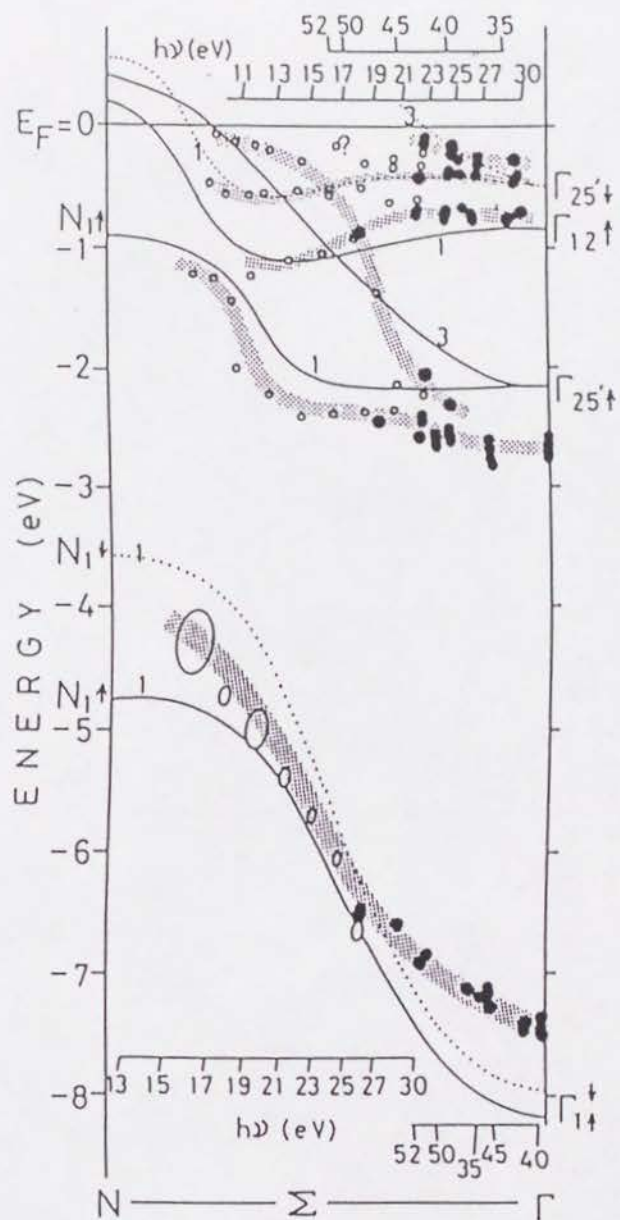


図17 Γ - Σ -N方向のバンドの分散関係
 (●が今回の実験のデータ、
 ○は文献19のデータを比較のため記した。
 実線と波線はCallawayとWangによる
 計算値で、それぞれ↑スピンと↓スピンの
 バンドを示す)

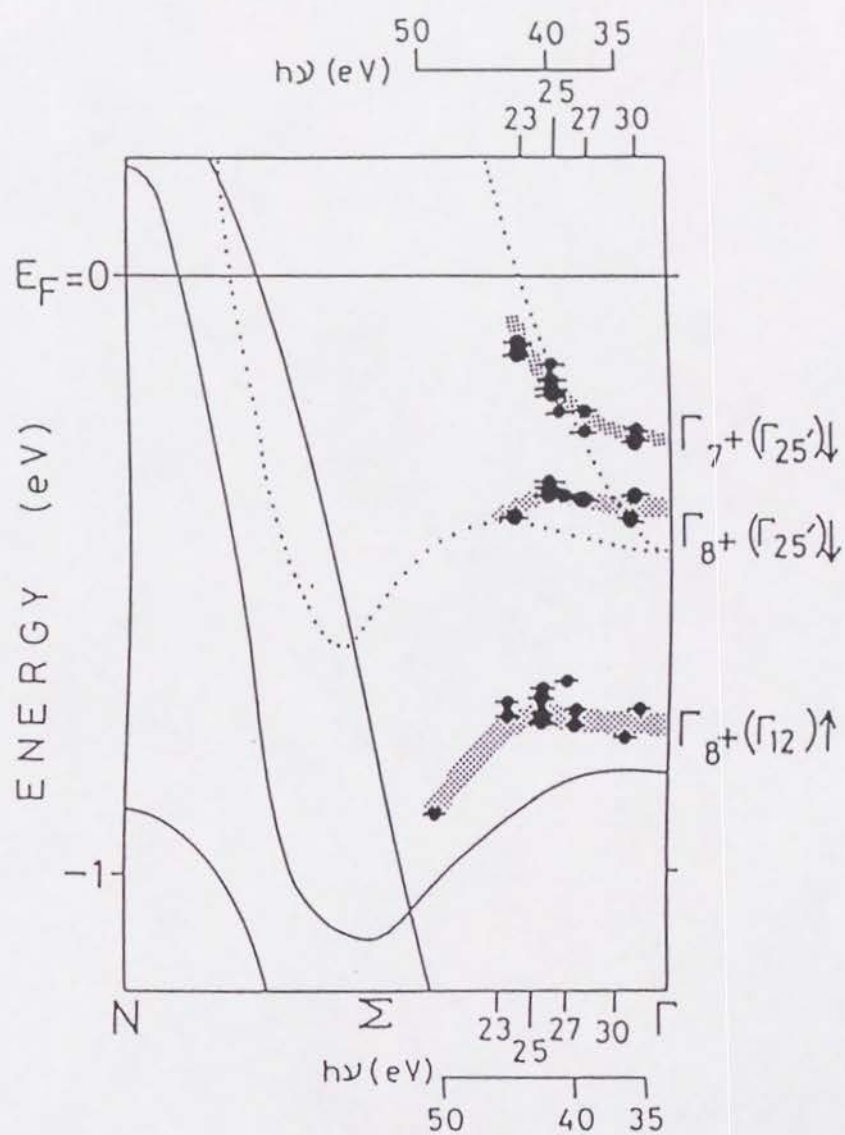


図18 図17のうちフェルミ端付近の拡大図
(実験データは今回のもののみ●で示す)

と図 1 8 中，黒丸で示してあるのが今回の実験から得たデータで，図 1 6 に示さなかったスペクトルから得られたデータも表示してある。バンド計算との比較を容易にするために， Σ 軸上の N 点側の部分には，匂坂らが以前 Fe (110) に対して行なった実験のデータを白丸で記してある。また，実線および点線は Callaway と Wang⁽¹²⁾ による非相対論的バンド計算の結果で，実線と破線はそれぞれ，上向きスピンと下向きスピンをもつバンドを示している。実線および破線に付記してある数字はそのバンドの対称性を示している（例えば，「1」は Σ_1 対称であることを示す）。図 1 7 からわかるように， Γ 点付近で $\sim 2.5\text{eV}$ のピークと $\sim 7.5\text{eV}$ のピークは計算結果からのずれが大きい。しかし，ずれの程度は，結合エネルギーの大きさからいうと $\sim 20\%$ ほどで，これらの準位も Γ 点から離れるにつれて計算結果との一致はよくなっている。また，フェルミ端から 1eV までに存在する準位は計算結果をかなりよく再現している。全般的にみて，Ni に比べるとバンド計算との一致はかなりよく，このことから，Fe では，電子相関の効果が（Ni に比べれば）あまり重要でないことがわかる。（Fe で電子相関が弱いことは，加藤ら⁽²⁰⁾ の実験により価電子帯にサテライトピークが存在しないことから示されている。）また，上で述べた Γ 点付近の Γ_1 ($\sim 7.5\text{eV}$) と $\Gamma_{25'}$ ($\sim 2.5\text{eV}$)

のピークは，バンド計算との比較から，それぞれ，4sバンドの底とdバンドに対応していると考えられるが，これらの準位のエネルギー差は約4.8eVで，CallawayとWangによる非相対論的なバンド計算の結果に比べると約1eVほども小さい。このような相違の主たる原因の1つは，交換・相関ポテンシャルによる局所密度近似を用いたことに起因すると考えられる。

今回の実験から得られたデータによると， Γ 点における各準位の結合エネルギーの正確な値は以下のとおりである。

$\Gamma_{25'} \downarrow$	0.33eV (平均値)
$\Gamma_{12} \uparrow$	0.76eV
$\Gamma_{25'} \uparrow$	2.7eV
$\Gamma_1 \uparrow \downarrow$	7.5eV

表 3

今回の実験における最も重要な発見は，非相対論的バンド計算の結果とは異なり，図15や図16のスペクトル中にみられる $\Sigma_3 \downarrow$ バンドと $\Sigma_1 \downarrow$ バンドが，図18からわかるように Γ 点において1つに融合しないこと，言い換えると，バンド計算において1つの準位に縮退している $\Gamma_{25'} \downarrow$ dバンドが実験では2つの準位に分裂していることである。 $\Gamma_{25'}$

準位は，もともと5重（スピンも考慮すると10重）に縮退している原子のd準位が，立方対称の場に置かれることにより2重に縮退した Γ_{12} （d γ ）準位と3重に縮退した Γ_{25}' （d ϵ ）準位に分裂することにより生じたものである。このように， Γ_{25}' 準位はスピンも含めると6重に縮退しているが，FeやNiのような強磁性金属の場合， \uparrow スピンのバンドと \downarrow スピンのバンドではそれぞれのバンドを占める電子の数が違うため，各バンド内における交換エネルギーの大きさも異なる。そのため，1個の電子が \uparrow スピンのバンドと \downarrow スピンのバンドのどちらに属するかによって受ける交換ポテンシャルにも当然差がでてくる。その結果， \uparrow スピンのバンドと \downarrow スピンのバンドにエネルギー差が生じる。これがいわゆる交換分裂といわれるもので，図17や図18に記した $\Gamma_{25}'\downarrow$ 準位は，このような交換相互作用により Γ_{25}' 準位が分裂したうちの \downarrow スピンによるものである。以上の考察からわかるように， $\Gamma_{25}'\downarrow$ 準位自体は3重に縮退していて，この縮退は交換相互作用を考慮しても解けない，すなわち非相対論の枠内ではこの分裂は説明できないことがわかる。よって，図18に見られるような $\Gamma_{25}'\downarrow$ 準位の分裂は相対論的効果に起因していると考えられる。

固体内の電子が影響を受ける相対論的効果としてはスピン軌道相互作用によるものが挙げられる。こ

れは，Dirac方程式から導かれる作用で，一般に，

$$H' = \frac{e\hbar}{2m^2c^2} [\mathbf{E} \times \mathbf{p}] \cdot \mathbf{s} \quad (1)$$

という形をしている。ここで， \mathbf{p} ， \mathbf{s} はそれぞれ電子の運動量とスピンを表す。 \mathbf{E} は電子の受ける電場で，ポテンシャル $V(r)$ との間に，

$$e\mathbf{E} = \text{grad } V(r) \quad (2)$$

の関係が成り立つ。

特に， $V(r)$ が球対称のときは，

$$\text{grad } V(r) = \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{r} \quad (3)$$

と書き換えられるので，電子の角運動量 \mathbf{l} を用いて，(1)式は，

$$H' = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (4)$$

$$\equiv \xi(r) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (5)$$

と表される。これが，(1)式の相互作用がスピン軌道相互作用と呼ばれる所以である。

スピン軌道相互作用の項が加わると，ハミルトニアンにスピンの寄与があらわにはいつてくるため，その固有状態も2重空間群の既約表現にしたがって分類されるようになる。2重空間群とは，通常の空間群とは異なり， 2π 回転は単位元とは見なさず， 4π の回転操作を単位元とする群である。従って，もとの空間群の元に 2π 回転操作を乗じて得られる元を，もともと存在する元に加え合わせることに

り得られる。これは、スピン関数が、 2π の回転に対して、常に符号を変える性質をもつことによる。

今、交換相互作用により、 \uparrow スピンと \downarrow スピンの分裂する前の $\Gamma_{25'}$ 準位を考える。空間群の表現 $\Gamma_{25'}$ とスピン関数の属する回転群の表現 $D^{(1/2)}$ との直積を簡約してやると、

$$\Gamma_{25'} \times D^{(1/2)} = \Gamma_7^+ + \Gamma_8^+ \quad (6)$$

が得られる。すなわち、 $\Gamma_{25'}$ d バンドはスピン軌道相互作用によって、 Γ_7^+ と Γ_8^+ の2つの準位に分裂する。この Γ_7^+ 、 Γ_8^+ 準位は、本来は \uparrow スピンと \downarrow スピンの両方のスピン関数を含む固有状態であるが、今は、便宜上図18のように、 $\Gamma_{25'}\downarrow$ 準位が $\Gamma_7\downarrow^+$ 、 $\Gamma_8^+\downarrow$ 準位に分裂したように記すことにする（あとに示すようにスピン軌道相互作用の大きさが十分小さいため、 Γ 点のすぐ近くまで $\Gamma_{25'}\downarrow$ という指標は正しいと考えられる）。図18に示されるように、今回の実験から求めたこれらの準位の結合エネルギーは、それぞれ、 $E(\Gamma_7^+\downarrow) = 0.27\text{eV}$ と $E(\Gamma_8^+\downarrow) = 0.39\text{eV}$ で、スピン軌道相互作用による分裂は $110 \pm 10\text{meV}$ である。Singhら⁽¹⁰⁾によるスピン軌道相互作用をとりいれたバンド計算の結果では、 $\Gamma_{25'}\downarrow$ の分裂の大きさは、せいぜい 45meV なので、これと比較すると、Fe金属ではスピン軌道相互作用の大きさが予想よりも大きい。しかしながら、交換分裂の大きさ $\Delta_{ex} \sim 2.3\text{eV}$ と比べれば、ス

ピン軌道相互作用による分裂の大きさはかなり小さいと言える。従って、図17や図18でバンドの対称性を表わすのに用いた非相対論的な(1重群の)既約表現は、バンドが交差する付近を除けば、十分意味をもつと考えられる。このことは、図15に示したように、フェルミ準位付近に存在する準位が、非相対論的なバンド計算が示す対称性をよく再現していることから支持される。今のところ、相対論的效果をとり入れたバンド計算は少なく、Singhらによる計算があるのみである。しかし、彼らの計算では、スピン交換分裂の大きさだけでなく、フェルミ準位付近の各準位の結合エネルギーの値も実験結果とかなり食い違っている(その後にCallawayとWang⁽¹²⁾が行なった非相対論的バンド計算のほうにエネルギーの値に関してはよく合っている)。この食い違いの原因は、主として、スピン軌道相互作用を取り入れるときの結晶ポテンシャルの取り方にあると考えられる。Singhらの計算では、(1)式と(2)式を用いてスピン軌道相互作用を計算しているが、(2)式の $V(r)$ に代入する結晶ポテンシャルとして、文献12よりもさらに前に、TawilとCallaway⁽¹⁴⁾が行った非相対論的なバンド計算に用いたものを使っている。この文献14の計算は、 $X\alpha$ 法によるもので、CallawayとWangがのちにこれを改良した vBH ポテンシャルを用いて行った計算に比べ、実験結果との

対応がよくない（バンドの分散傾向は似ているが，エネルギー値がかなりずれている）。従って，この不十分な結晶ポテンシャルを用いて，スピン軌道相互作用を摂動的に取り入れたSinghらの計算が実験結果をよく再現しないのは，ある意味で当然であると言える。さらに改良された結晶ポテンシャルを出発点としてスピン軌道相互作用を取り入れたバンド計算の登場が望まれる。

実験から得られたFeのスピン軌道結合パラメーター ζ の値を他の遷移金属と比較したものが図19である。図で白三角印はCondonとShortley⁽²⁹⁾によるScからZnまでの各遷移金属原子の3d軌道のスピン軌道結合パラメーター $\zeta_{atomic} \equiv \langle \phi_{3d} | \zeta | \phi_{3d} \rangle$ である。 ζ_{atomic} の値は，Feの各多重項のエネルギーの実測値から多重項間のエネルギー差を求め，それらからランデの間隔則等を使って導いたものである。また，白丸は，角度分解光電子分光の実験から得られた Γ 点における3dバンドのスピン軌道分裂の大きさから求めたスピン軌道結合パラメーター ζ_{band}^{split} の値である。ここで， $\Gamma_{25'}$ 準位が分裂して生じる Γ_7^+ 準位と Γ_8^+ 準位のエネルギー差からスピン軌道分離の大きさを求めるときに，実験から得られたこれらの準位のエネルギー値をtight-binding近似により得られる関係式， $\zeta_{band}^{split} \equiv 2/3[E(\Gamma_7^+) - E(\Gamma_8^+)]$ に代入することにより，

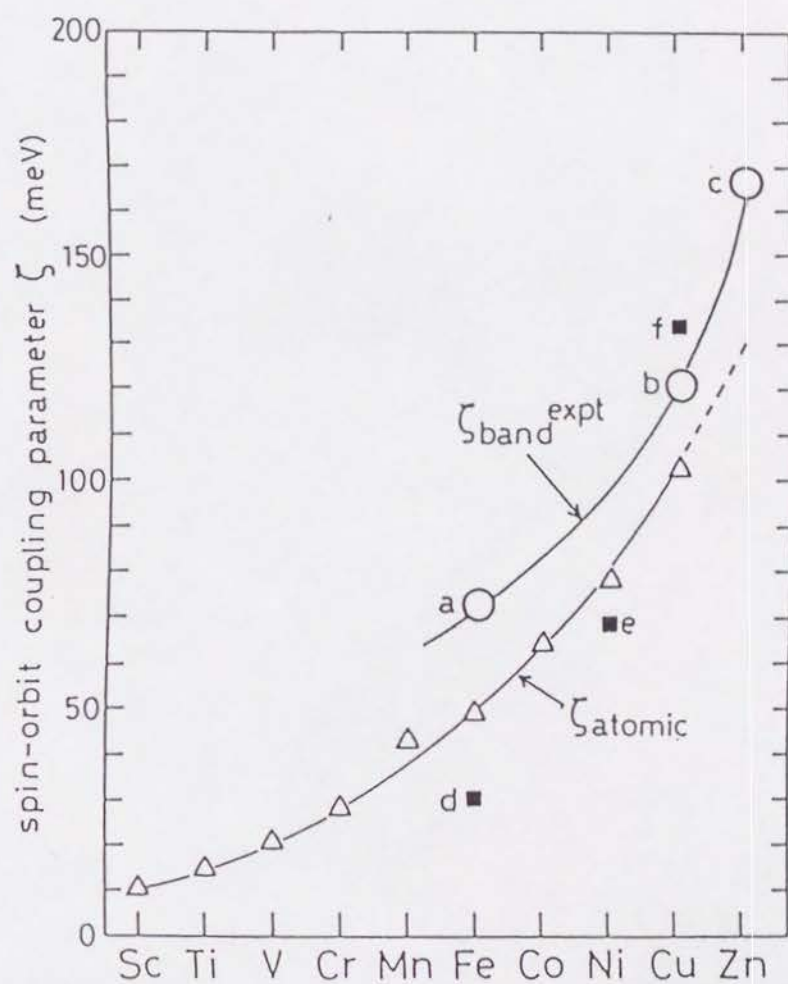


図19 種々の3d遷移金属に対する
スピン軌道結合パラメーター (ζ) の値
(○は固体に対する実験値,
△は原子に対する実験値,
■は固体に対する理論値)

$\zeta_{\text{band}^{\text{exp}}}$ の値を決めている。このようにしてFe, Cu(文献27), Zn(文献28)の各金属について求めた $\zeta_{\text{band}^{\text{exp}}}$ の値が, 図19の中に, それぞれ(a), (b), (c)として記してある。Feの値(a)が今回の実験により求まった値である。さらに, 参考のために, 相対論的効果を取り入れたバンド計算の結果から得られた $\zeta_{\text{band}^{\text{theor}}}$ の値を, FeとNi(文献30)とCu(文献31)について黒四角で記してある。

図19を見て先ず気付くのは, 原子番号が大きくなるにつれて ζ_{atomic} , $\zeta_{\text{band}^{\text{exp}}}$, $\zeta_{\text{band}^{\text{theor}}}$ の3者とも増加していくことであるが, これは, 原子番号が大きくなるにつれ, 一般に, スピン軌道相互作用の大きさは増していくので, 当然予想されることである。また, ζ_{atomic} と $\zeta_{\text{band}^{\text{exp}}}$ を比較した場合, $\zeta_{\text{band}^{\text{exp}}}$ の値が ζ_{atomic} より常にわずかにばかり大きく($\zeta_{\text{band}^{\text{exp}}}/\zeta_{\text{atomic}} \sim 1.2(\text{Cu}), \sim 1.4(\text{Fe})$), この2つの間には密接な関係があるように思われる。しかし, 残念ながら観測された $\zeta_{\text{band}^{\text{exp}}}$ の数が少ないため, はっきりしたことはわからない。重要なことは, Cuの場合, バンド計算による理論値 $\zeta_{\text{band}^{\text{theor}}}$ と実験値 $\zeta_{\text{band}^{\text{exp}}}$ はかなり近い値をとるのに対して, Feでは, 実験から得られた $\zeta_{\text{band}^{\text{exp}}}$ の値 $\sim 110\text{meV}$ は, Singhらによる計算結果に比べると, かなり大きな値をとると

いうことである。すなわち， Fe におけるスピン軌道相互作用の大きさは，これまで理論的に考えられていたよりもかなり大きく，フェルミ面の形状やフェルミ準位付近の状態密度といった諸量を計算する際には，これからはスピン軌道相互作用の効果を取り入れていく必要があるといえる。

4 - 4 結 論

Fe (110) 清浄表面に対して、角度分解光電子分光による測定を行なった結果、相対論的効果に基づくスピン軌道相互作用によるバンドの分裂が、Fe 金属においても観測された。この分裂は $\Gamma_{25'} \downarrow$ 準位において観測されたが、分離の大きさは 110 meV で、理論値の 45 meV と比較するとかなり大きい。このことは、バンド計算においてスピン軌道相互作用の効果が有効に取り入れられていないことを示すもので、計算のさらなる改良が望まれる。

第 5 章 Fe (110)-H 吸着面の角度分解光電子分光

5 - 1 序

水素分子は最も簡単な構造をもつ分子である。そのため、遷移金属表面上の水素吸着は、化学吸着の基本的かつ典型的な例として、実験・理論の両面から幅広く研究が行なわれている。⁽³²⁾例えば、水素はかなり低温においても、ほとんどの遷移金属表面上で解離吸着することが知られているが、その原因は金属の d 電子との相互作用によることが既に明らかにされている。^{(33), (34)}

しかしながら、解離して生じる水素原子は非常に小さく（ボーア半径： 0.528 \AA ），他の分子や原子に比べて下地の金属原子とかなり接近した状態で吸着する。この結果、ほとんどの水素吸着面において金属－水素原子間の結合距離は 2 以下になるとされている。⁽³²⁾特に、fcc 構造をもつ Ni や Pd の (110) 面への水素吸着では、水素は、第 1 層と第 2 層の金属原子との間の quasi 3-fold site に吸着するとされる。⁽³⁵⁾⁻⁽³⁸⁾また、水素原子と金属原子が接近した結果、金属原子間の相互作用に変化が生じ、表面緩和あるいは再配列といった現象が起きる場合もある。W (100), ⁽³⁹⁾ Mo (100), ⁽⁴⁰⁾

Ni (110), ⁽⁴¹⁾, ⁽⁴²⁾ Pd (110) ⁽³⁵⁾ - ⁽³⁸⁾, ⁽⁴³⁾ 上の水素吸着はこの例である。

一方、解離して生じた水素原子は表面あるいはバルク中での移動度 (mobility) が他の原子や分子に比べてかなり大きく、表面拡散する。また、低温では、拡散係数が温度によらず一定になることから、トンネル効果による拡散が生じていることが W (110) の水素吸着面の研究から言われている。⁽⁴⁴⁾ さらに、Ni (111) 面上の水素吸着の研究では、低被覆率において水素あるいはそれがイオン化した陽子が非局在化することにより、"atomic band" を形成するとされている。⁽⁴⁵⁾, ⁽⁴⁶⁾ この "atomic band" については、他に Pd (110), ⁽⁴⁷⁾ Cu (110), ⁽⁴⁸⁾ Rh (111) ⁽⁴⁹⁾ においても、その存在が提唱されている。このように、水素分子自体の構造の単純さにもかかわらず、その吸着状態は、他の分子にみられない複雑さを含んでいる。

Fe 表面上の水素吸着に関しては、既に幾つかの研究がある。低温で Fe 表面に水素を吸着させた場合、(100), (111) 面上では秩序吸着構造をとらないのに対し、(110) 面上では $\sim 250\text{ K}$ 以下で、被覆率により (2×1) と (3×1) の2つの超格子構造をとることが知られている。このことは1977年に Bozso ら ⁽⁵⁰⁾ により、初めて報告された。彼らは 140 K で水素を Fe の単結晶各面上に吸着させた状態を、LEED,

T D S などの手段を用いて調べた。その結果、水素は(110)面上で解離吸着し、被覆率 $1/2$ に対し (2×1) 構造を、また、被覆率 $2/3$ に対し (3×1) 構造をとるとした。さらに、彼らはこの面上への吸着エネルギーが 26 kcal/mol であるとした。一方、Imbihlら⁽⁵¹⁾はビデオ L E E D により、被覆率と温度による L E E D パターンおよび各 L E E D スポットの強度変化を調べ、被覆率と温度による吸着構造の相図を完成した。彼らの相図は、Kinzelら⁽⁵²⁾のグループによる3体力までを考慮した格子ガスモデルによる計算で、かなりよく再現されている。

Fe(110)面における水素の吸着位置に関しては、理論と実験の両面から様々な研究が行なわれている。基本的には、図20に示す4つの吸着位置が候補として挙げられるが、これらの中から真の吸着位置を決定するための研究が行われてきた。まず、実験面からは、BaroとErley⁽⁵³⁾が、E E L S によって室温と 130 K での Fe(110)-H 吸着面を調べた。そして、温度に関係なく水素は1つのサイトにのみ吸着し、対称性などから、それは short-bridge site であるとした。他方、Moritzら⁽⁵⁴⁾は L E E D の I - V 曲線を測定し、それと計算との比較から、quasi-three fold site に吸着すると考えた。彼らが提唱したモデルを図21に示す。左端の図は (2×1) 構造に対するもので、中央と右端の図は、 (3×1) 構

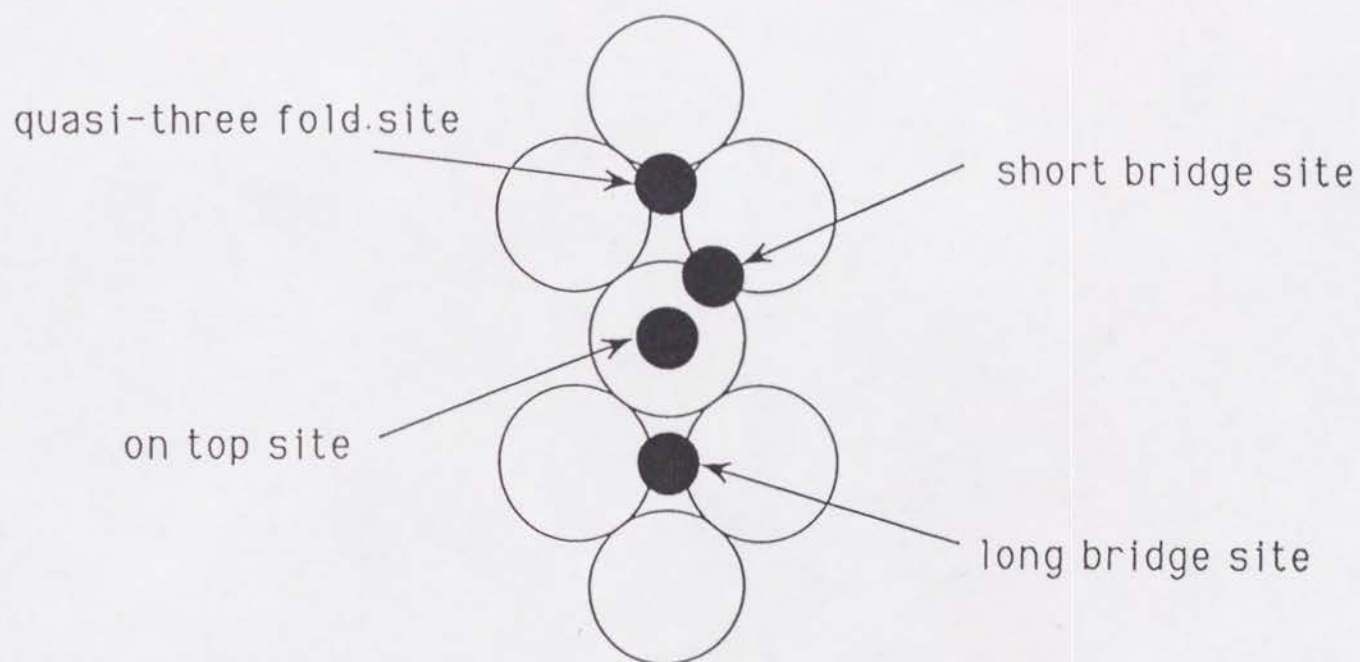


図20 Fe(110) 面における
水素の主な吸着位置

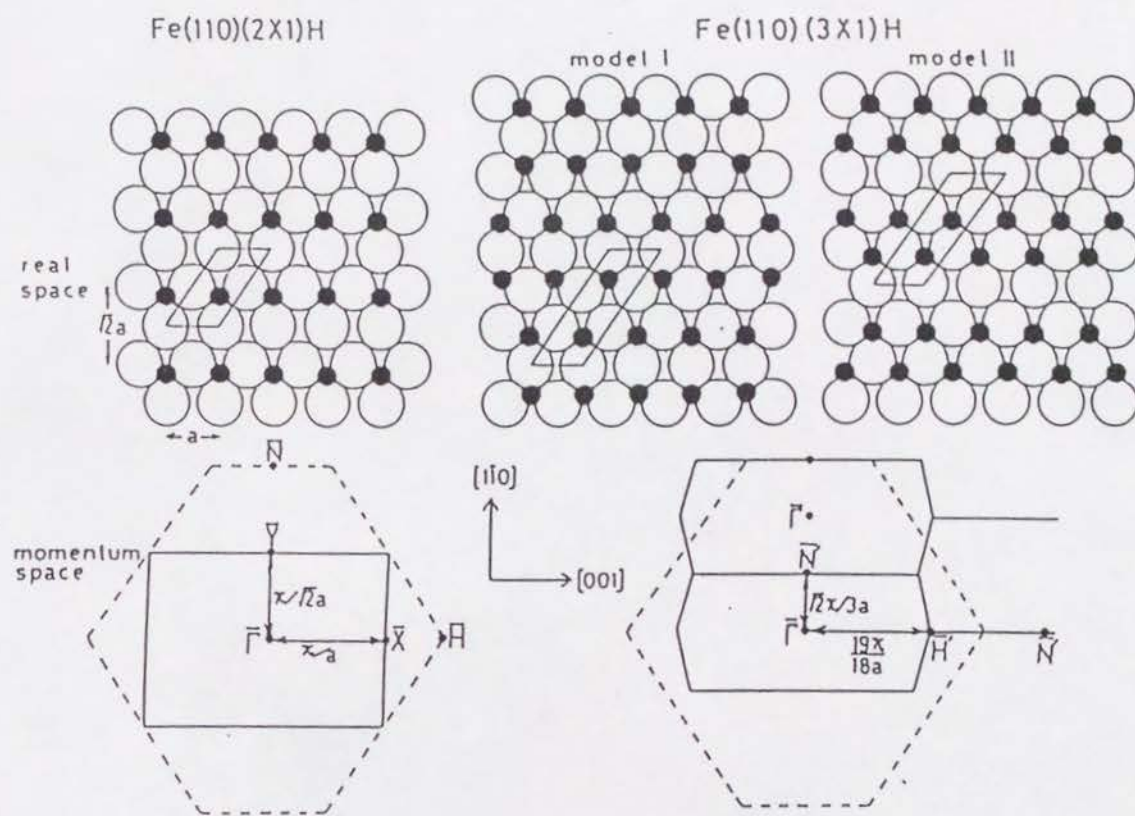


図21 Fe(110)-(2×1)H吸着面とFe(110)-(3×1)H吸着面の
実空間における吸着構造モデルとそれに対応する
表面ブリュアンゾーン
(吸着構造はMoritzらによる.清浄面の表面ブリュ
アンゾーンは点線で示してある)

造に対する異なる2つのモデルを示す。一方、理論の面からは、Muscat⁽⁵⁵⁾は最初、2原子間の相互作用のみを考慮した埋め込み式クラスター計算 (embedded cluster calculation) を、long-bridge, quasi-three foldの各siteに水素が吸着した場合について比較し、quasi-three fold siteの方がエネルギー的に好ましいとした。また、吸着状態では、水素の共鳴準位はFeのdバンドの下で結合準位と反結合準位に分裂するが、dバンドのほうは吸着によりあまり変化しない、すなわち、結合に関与しているのは主にFeのspバンドである、とした。その後、Baroらの結果を受けて、彼は同様の計算を、short-bridge siteに吸着した場合についても行なった。⁽⁵⁶⁾ その結果、結局、short-bridge siteが最も好ましい吸着位置であると結論した。彼はまた、この位置に水素が吸着した場合、(001)方向の最近接原子間の相互作用は強い斥力になると指摘した。他方、RaekerとDePrist⁽⁵⁷⁾は、補正された有効媒質法 (corrected effective medium model) により、上の3つの吸着位置 (long-bridge site, quasi-three fold site, short-bridge site) に吸着した場合を各々について計算した。それによると、long-bridge siteとquasi-three fold siteに吸着したほうがshort-bridge siteに吸着した場合よりも安定であるが、これら2つの状態は吸着エネルギーがほ

とんど同じになり，どちらが有利とは言えない結果になった。以上の経過からわかるように，Fe(110)面上の水素吸着では吸着位置すら未だに定説がなく，はっきりとわかっていない。角度分解光電子分光の測定も未だ行われていない。

角度分解光電子分光法による遷移金属上の水素吸着面の研究は，これまでに，Ti(0001),⁽⁵⁸⁾ Pd(111),⁽⁵⁹⁾⁻⁽⁶¹⁾ Ni(111),⁽⁶⁰⁾,⁽⁶¹⁾ Pt(111),⁽⁶¹⁾,⁽⁶²⁾ Ni(100),⁽⁶³⁾ Ni(110),⁽⁶⁴⁾ W(110),⁽⁶⁵⁾⁻⁽⁶⁸⁾ Mo(001),⁽⁶⁹⁾ Cu(111),⁽⁷⁰⁾ Ru(0001),⁽⁷¹⁾ Cr(110)⁽⁷²⁾ に対して行なわれている。このうち，Ni(100)とCu(111)を除けば，吸着した水素が形成する2次元的なバンドにより，split-off state と呼ばれる準位が金属sバンドの底付近に生じることが知られている。このsplit-off state に関しては，理論的研究が幾つか行われている⁽⁷³⁾⁻⁽⁸⁰⁾が，その起因は水素の1s軌道と金属のd準位との混成により生じる結合軌道であるとして一般に考えられている。本研究では，これまでのところ未だ報告がないFe(110)(2×1)-Hおよび(3×1)-H吸着構造に対する角度分解光電子分光による研究を，特に，このsplit-off stateに注目して行った。

5 - 2 実験

F e (110)表面の清浄化は、3 - 2 - 2 節で述べた方法により行なう。清浄化された F e (110)試料は、液体窒素で 80 K に冷却した状態で、水素ガスを導入し、水素を吸着させた。導入時には、バリアブルリーク・バルブを用いて、真空槽内の水素ガス圧が $1 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-7}$ Torr に保たれるように調節しながら行なった。

F e (110)試料は、清浄面の測定の場合と同様、[001]方向が水平方向になるように取り付けたので、角度分解光電子分光測定中は常に、入射光のベクトルポテンシャル (A) は [001]方向に平行になっている。

到達真空度は 1×10^{-10} Torr であった。

5 - 3 結果と考察

5 - 3 - 1 F e (110)-(2×1)H 吸着面の角度分解光電子スペクトル

80 K に冷却された F e (110)に水素ガスを吸着させて得られた吸着面の角度分解光電子スペクトルを図 2 2 から図 2 5 に示す。図 2 2 と図 2 3 は (2×1)

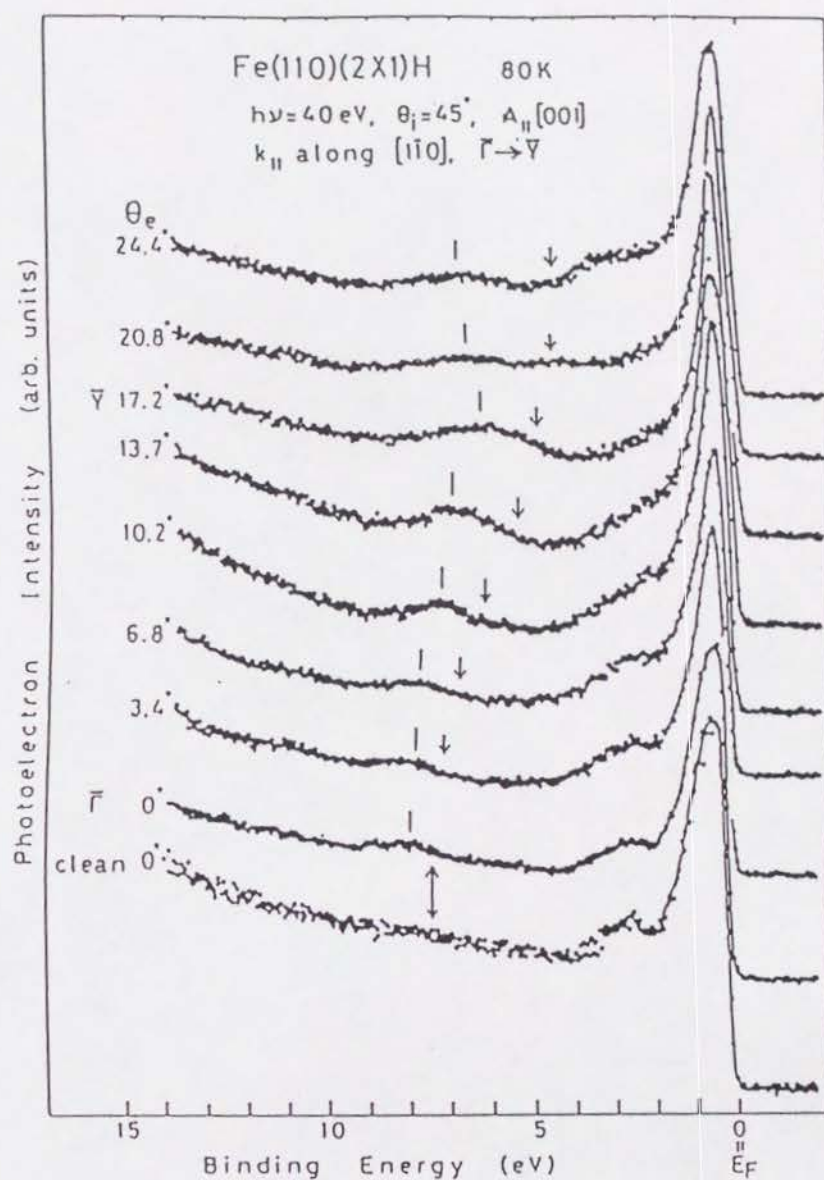


図22 Fe(110)-(2×1)H吸着面の
 角度分解光電子スペクトル($\bar{\Gamma}\bar{Y}$ 方向)
 (Iは水素吸着に起因するピーク,
 ↓はFe4sバンドに起因するピーク)

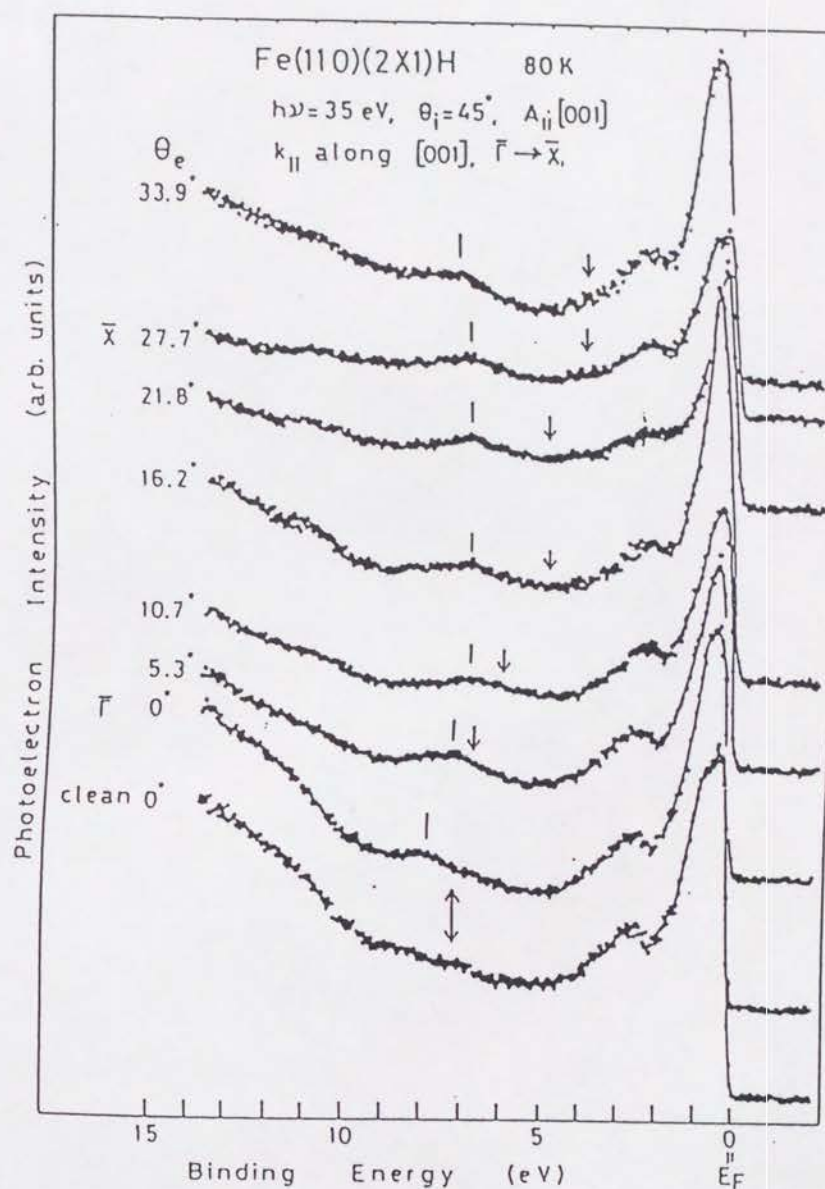


図23 Fe(110)-(2×1)H吸着面の
 角度分解光電子スペクトル($\bar{\Gamma}\bar{X}$ 方向)
 (Iは水素吸着に起因するピーク,
 ↓はFe4sバンドに起因するピーク)

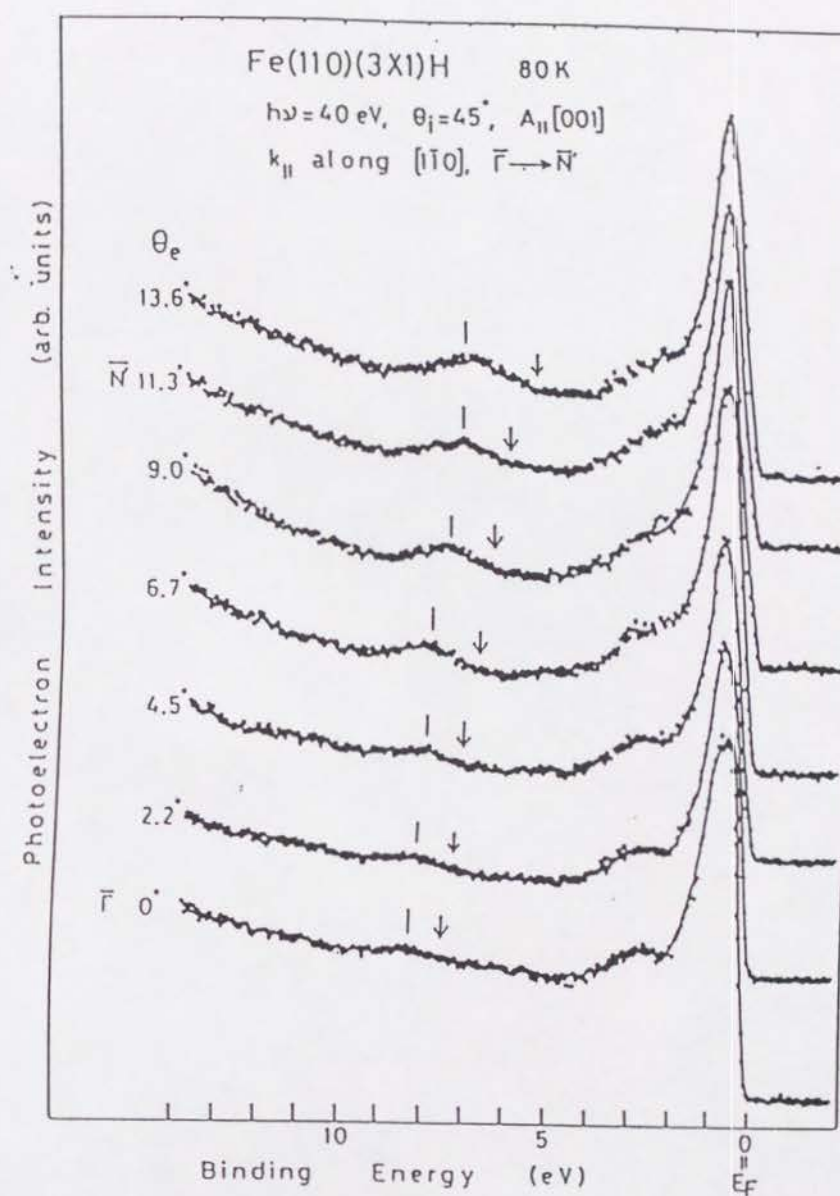


図24 Fe(110)-(3×1)H吸着面の
 角度分解光電子スペクトル($\bar{\Gamma}\bar{N}$ 方向)
 (|は水素吸着に起因するピーク,
 ↓はFe4sバンドに起因するピーク)

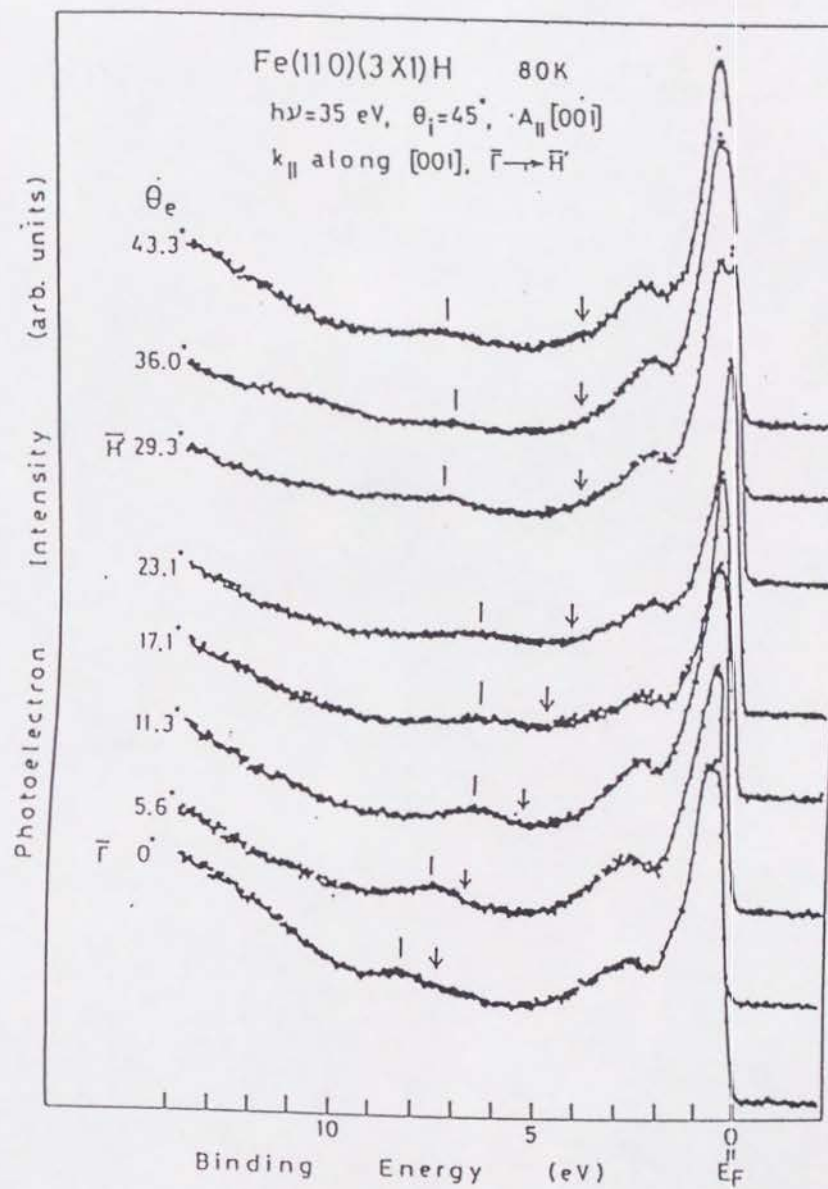


図25 Fe(110)-(3×1)H吸着面の
 角度分解光電子スペクトル($\bar{\Gamma}\bar{H}'$ 方向)
 (Iは水素吸着に起因するピーク,
 ↓はFe4sバンドに起因するピーク)

吸着面の off-normal スペクトルである。図 2 2 は測定する光電子の放出角を $(1\bar{1}0)$ 鏡映面内で変えていくことにより、ブリュアンゾーン内を $\bar{\Gamma}$ 点から \bar{Y} 点の方向に沿った幾つかの点で測ったもので、測定時の入射光（励起光）エネルギー（ $h\nu$ ）は 40 eV である。また、図 2 3 は、放出角を (001) 鏡映面内で変えていくことにより、 $\bar{\Gamma}$ 点から \bar{X} 点の方向へ測っていったもので、入射光エネルギー（ $h\nu$ ）は 35 eV である。入射角はどちらも 45° である。比較のために、Fe (110) 清浄面の垂直放出スペクトルも示してある。

図 2 2 と図 2 3 の中で一番下のスペクトルは清浄面についてのものであるが、第 4 章で述べたように、フェルミ端直下から結合エネルギー（ E_B ）3 eV 程度の間に存在する大きなピークは、Fe 3d バルクバンドによるものである。Fe 4s バルクバンドは結合エネルギー（ E_B ）4 eV から 7.5 eV の間に幅の広い弱い構造として存在している。垂直放出条件下（ $\bar{\Gamma}$ 点）では、 $h\nu = 40$ eV のとき $E_B = \sim 7.5$ eV、 $h\nu = 35$ eV のとき $E_B = \sim 7.3$ eV のところに 4s バンドは位置し、放出角を増してブリュアンゾーンの端に近づいていくにつれ、 $E_B = \sim 4$ eV 付近までシフトしていく。図 2 2 から図 2 5 中の各スペクトルには、この 4s バンドからの放出によるピークの位置を矢印で示してある。水素吸着によって生じるピークは 4s バン

ドにかなり近いところに出現するが、4sバンドからの放出ピークの強度が非常に弱いため、ピーク位置の同定に際して妨げとなることはなかった。

話を水素吸着面にもどす。図22と図23には水素吸着により生じた準位に短い縦棒で印を付けてある。この準位は、Feの4sバンドの下1~4eVのところ的存在し、放出角を変えていくにつれ、ピークがシフトしていくのがわかる。図22と図23から得られた(2×1)吸着構造におけるこの準位の分散関係を図26(a)に示す。これらの図に表示してある点の中には、図22と図23の中に示さなかったスペクトルから得られた結果も含まれている。斜線部はDempseyら^(8,1)が計算した3次元のFe4sバルクバンドの結果を(110)表面ブリュアンゾーンに投影したものである。ただし、彼らが計算した4sバンドの底の結合エネルギー値 $E_B=7.8\text{eV}$ を、我々の角度分解光電子分光実験の結果から求めた値7.5eVに合せて、バンド全体をシフトしてある。図26(a)に示されるように、水素吸着面が(2×1)構造をとるとき、水素吸着により $\overline{\Gamma}$ 点で $E_B=7.9\text{eV}$ 、4sバンドの底から0.4eV下のところに水素吸着に起因すると思われる準位が出現する。この準位は、 $\overline{\Gamma}$ 点から \overline{Y} 点の方向に向うにつれ、約1.5eVほどフェルミ端側にシフトし、 $\overline{\Gamma X}$ 方向へは約1.0eVほど同じ方向へシフトしてしていく。これは、いわゆるsplit-off

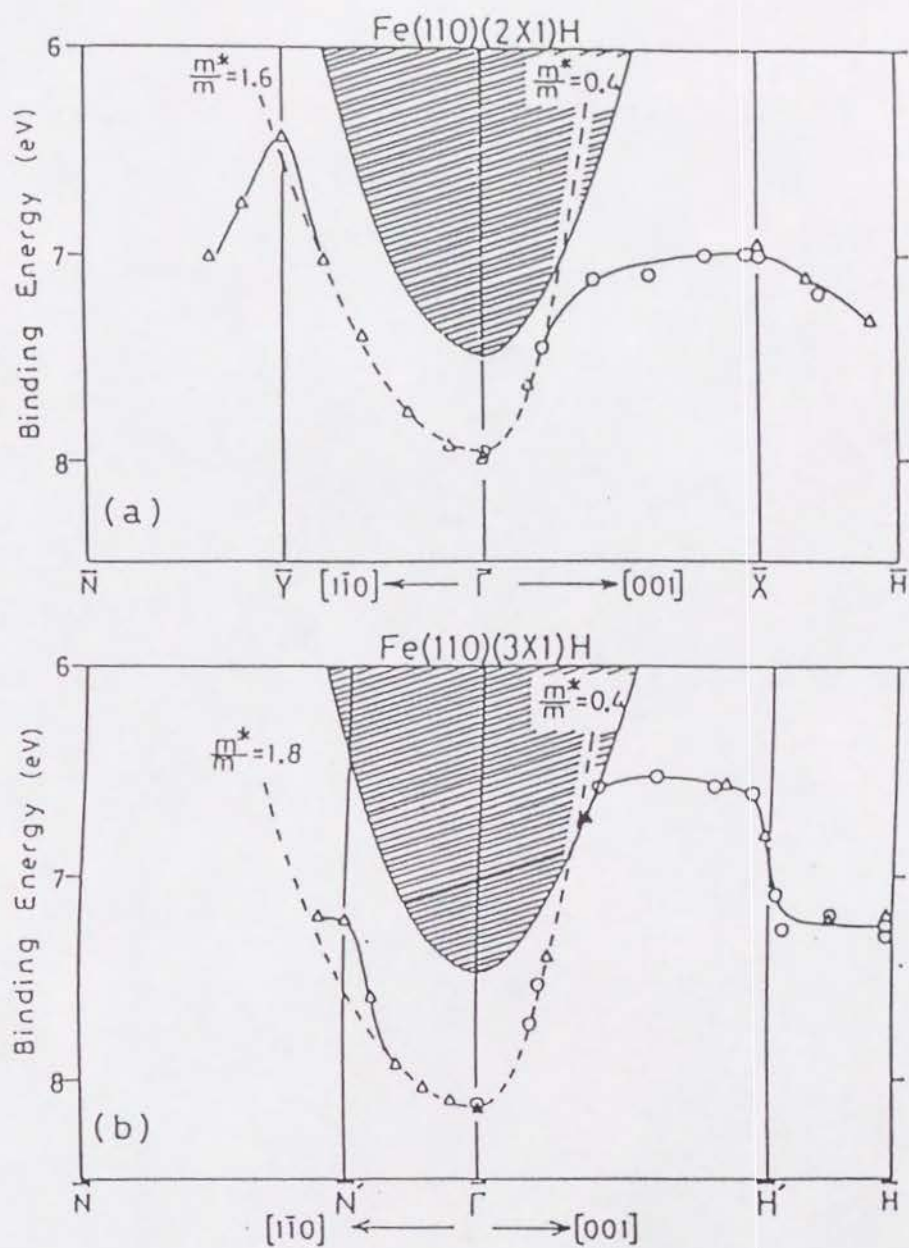


図26 (a) $(2\times 1)\text{H}$, b) $(3\times 1)\text{H}$ 各吸着面に対する水素吸着に起因するバンドの分散関係
 白丸と三角は共に今回のデータで
 白丸は $h\nu=35\text{eV}$, 三角は $h\nu=40\text{eV}$ で
 測定したもの. また, 斜線部は Fe のバルク 4s バンドを (110) 面に投影したもの.

stateと呼ばれる準位で、多くの他の遷移金属の水素吸着面においてもみられるものである。(58)-(62)、(66)-(69)、(71)、(72)このH split-off stateは、水素の1s軌道がFeの電子準位のうち同じ対称性をもつ準位と相互作用してできた結合軌道であると考えられている。また、実験から得られた分散関係からこのsplit-off stateの有効質量(m^*)を求めると、 $[1\bar{1}0]$ 方向においては、 $m^*/m=1.6$ (m は自由電子の有効質量)で、他の金属上の水素吸着面のsplit-off stateの有効質量1.0~1.5に近い値をとるが、 $[001]$ 方向には $m^*/m=0.4$ となり、有効質量が異常に小さくなっている。H split-off stateを除くと、水素吸着面に観測されたピークの分散は清浄面において観測されるものとほぼ同一であった。すなわち、清浄表面において真性表面準位は観測されなかった。

5 - 3 - 2 Fe(110)-(3×1)H 吸着面の角度分解光電子スペクトル

(3×1)吸着構造に対しても、同様に角度分解光電子分光のoff-normalスペクトルを測ったものが、図24と図25である。図24は $\bar{\Gamma}$ 点から \bar{N}' 点の方向((001)鏡映面内)へ $h\nu=40\text{eV}$ で、図25は $\bar{\Gamma}$ 点から \bar{H}' 点の方向($(1\bar{1}0)$ 鏡映面内)へ $h\nu=35\text{eV}$ で

測定したものである。水素吸着に起因するピークには、 (2×1) 吸着構造のときと同様に短い縦棒で印をつけてある。図 2 4 と図 2 5 から得られた分散関係の測定結果を図 2 6 (b)に示す。 (3×1) 構造をとるときは H split-off stateは、 $\bar{\Gamma}$ 点で結合エネルギーが 8.2 eVで、4sバンドの底から 0.7 eV下のところに存在する。この電子準位は、 $\bar{\Gamma}$ 点から \bar{N}' 点の方向には約 0.9 eVの分散幅をもち、 $\bar{\Gamma}$ 点から \bar{H}' 点の方向には約 1.6 eVの分散幅をもつ。 (2×1) 構造の場合と異なり、 $\bar{\Gamma}\bar{H}'$ 方向のほうが分散幅が大きくなっている。また、 $\bar{\Gamma}\bar{H}'$ 方向においてsplit-off stateは、バルクのsバンドと交差する付近の $k \sim 0.4\bar{\Gamma}\bar{H}'$ を越えると、ほとんど分散を示さず平らになり、さらに、 \bar{H}' 点に近づくと逆にフェルミ端から遠ざかるようにシフトしている。有効質量については、 $[1\bar{1}0]$ 方向には $m^*/m=1.8$ であるのに対し、 $[001]$ 方向には (2×1) 構造の場合と同様、 $m^*/m=0.4$ で異常に小さくなっている。

5 - 3 - 3 H split-off state の 2 次元 k 分散

図 2 7 は、他の遷移金属の水素吸着面に関する過去の研究結果 (58) - (61), (64), (66), (71), (72) も含

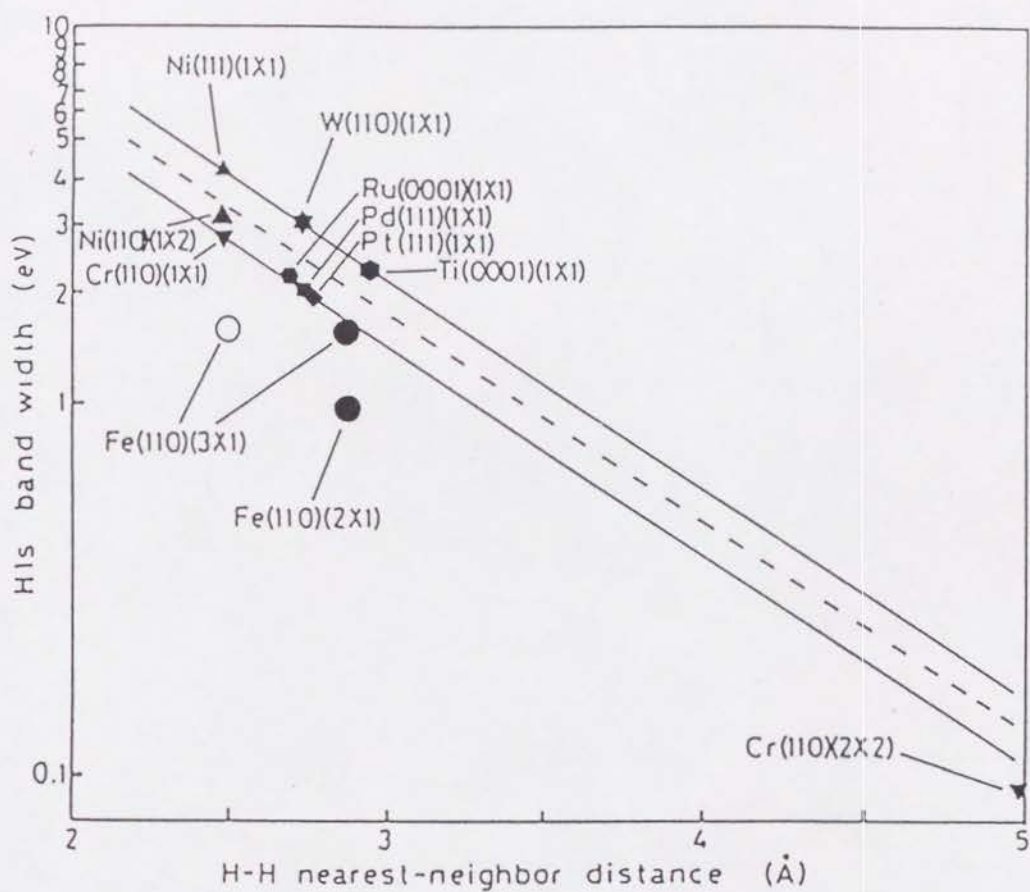


図 2 7 種々の水素吸着面における H split-off state の分散幅と最近接水素間距離の関係
(Fe(110)-(3×1)吸着面に関してはモデル 1 の値を●で、モデル 2 の値を○で示す)

めて，H 1s split-off state の分散幅 (E_{BW}) を最近接水素原子間の距離 (d) に対してプロットしたものである。縦軸の分散幅は対数表示で示してある。また，破線は実験データから， E_{BW} と d の関係を最小二乗法で求めた，

$$E_{BW} = 75.8 \cdot \exp(-d/0.803) \quad (1)$$

の関係を表わしたものである (E_{BW} は eV の単位， d は Å の単位)。図 27 中， (3×1) 水素吸着面に関しては，モデル 1 の値を ● で，モデル 2 の値は ○ で表してある。

図から明らかなように，Fe(110)の水素吸着面以外では， E_{BW} と d の間には (1) 式で示される関係がほぼ成り立っている ((3×1) 水素吸着面のモデル 1 の場合は (1) の直線に近い値をとるが，それでも他の金属の水素吸着面に比べると， d に比べて E_{BW} が小さい)。つまり，split-off state のバンド幅は，通常水素原子間の距離にのみ依存し，(Fe を除けば) 下地金属の種類にはあまり関係しないことがわかる。

タイトバインディング近似の考え方によると，バンド形成に寄与する軌道間の距離が減少し波動関数の重なりが増加するにつれて，分散幅は (原子間距離に対して) 指数関数的に増加する。従って，上の事実から，Fe 以外の水素吸着面における水素原子の波動関数は，下地の金属との結合により元の水素

原子の $1s$ 軌道から変形してはいるが、吸着したあとでは、これらはお互いにかなり似通った状態にあると考えられる。一般に、遷移金属の水素吸着面では、下地金属原子の s 準位と d 準位が水素との結合に関与しているとされているが、 d 準位が水素の解離に関して支配的な役割を果たしているのに対し、水素-金属間の結合では s 準位が重要な役割を担っている。すなわち、結合状態において、水素 $1s$ 軌道は主として金属原子の s 準位からの影響を受けて元の軌道から変形している。従って、Feの水素吸着面で(1)の関係式が成立しないのは、金属 s 準位により変形を受けた水素 $1s$ 軌道が、他の金属の水素吸着面の波動関数とはかなり異なった状態にあることを示すものである。

5 - 3 - 4 タイトバインディング近似による考察

図 2.6 の (a) と (b) に示された、 (2×1) 吸着構造と (3×1) 吸着構造のバンドの分散関係を、タイトバインディング近似に基づいて考察する。この場合考察の対象としているのは、下地から切り離された吸着水素原子の孤立層のみである。下地の Fe 原子からの影響については、吸着水素の $1s$ 軌道が吸着により変形されていると考えることにより、その中で考

慮されているとする。また、図 2 1 に示すように水素が quasi-three fold site に吸着するとしている Moritz ら⁽⁵⁴⁾ の吸着構造を用いて考察を行うが、他の吸着位置の場合でもユニットセルは同じであるので、同じ結果が得られる。図 2 8 に示してあるのは、各吸着構造における吸着水素の 1s 軌道波動関数の実部の関係を模式的に表したものである。 $\bar{\Gamma}$ 点では各軌道の波動関数の位相はそろっているのをこれを黒丸で示し、それを基準として、他の点においてそれと位相が π 異なる波動関数を白丸で示してある。(a) は (2×1) 構造に対するもので、 $\bar{\Gamma}$ 点のほか \bar{X} 点と \bar{Y} 点における波動関数の状態を示している。また、(b) は (3×1) 構造に対するもので、 $\bar{\Gamma}$ 点のほか、 \bar{N}' 点と、 $\bar{\Gamma}$ 点から $[001]$ 方向に $k = \pi/a$ ずれた点 (\bar{H}' 点から 5% ほど $\bar{\Gamma}$ 点よりの点) における波動関数の状態を示してある。特に、 (3×1) 構造に対しては、図 2 1 に示したモデル 1 とモデル 2 の両方の吸着構造の存在が考えられるので、(b) にはこれら 2 つの吸着構造の両方に対するものが示してある。また、各吸着水素の波動関数間の相互作用は、最近接間と第 2 近接間のみを考慮することにする。

まず、 (2×1) 吸着構造のバンドの分散について考える。 $\bar{\Gamma}$ 点では各吸着水素の波動関数は全て同位相である。従って、この場合 s タイプの波動関数からなるバンドは結合状態をとっていると考えられる。

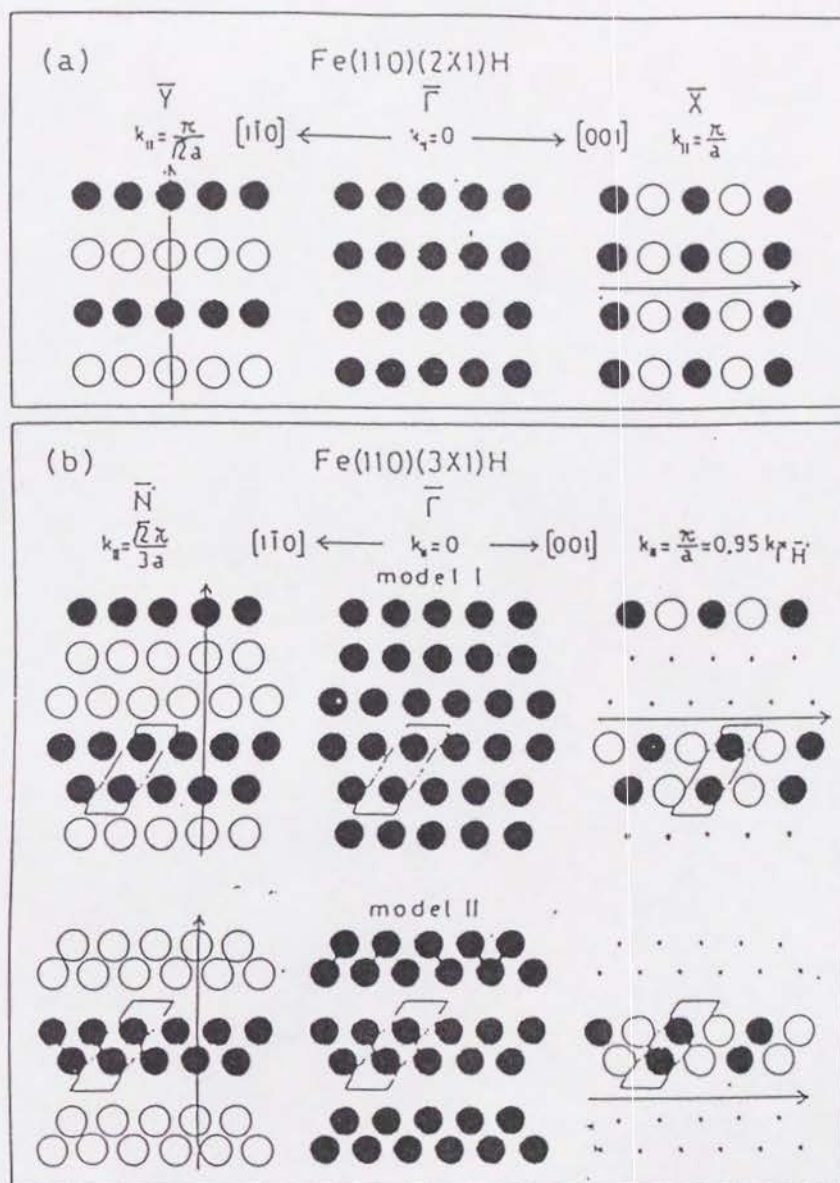


図28 各吸着構造における s 型波動関数の実部の様子の模式図. (a)は (2×1) 構造, (b)は (3×1) 構造を表す. (3×1) 構造は図 2 1 の 2 つのモデルについて表示し、●と○は位相が π 異なる状態を示す.

一方、 \bar{X} 点と \bar{Y} 点では、図28(a)に示されるように、吸着水素原子は、 k ベクトルに垂直な方向の列の中では各原子間の位相は同じである。しかし、隣り合った列どうしの位相はちょうど π だけ異なっている。このことは、 \bar{X} 点と \bar{Y} 点では波動関数は反結合状態をとっていることを示す。なかでも、 \bar{X} 点では最近接原子間の位相が π 異なっているが第2近接原子間の位相は同じであるのに対し、 \bar{Y} 点では、逆に最近接原子間の位相が同じであるが第2近接原子間の位相は π 異なっていることから、 \bar{X} 点における波動関数のほうが反結合性が強いと考えられる。以上のことから、簡単なタイトバインディングモデルによる考察によれば、 $[001]$ 方向における分散幅は、 $[1\bar{1}0]$ 方向におけるそれよりも大きくなるはずである。しかし、実験結果から得られたバンドの分散は、図26(a)に示されるように、 $[001]$ 方向の分散幅は $[1\bar{1}0]$ 方向に比べて小さくなっている。

次に (3×1) 吸着構造について考える。 (3×1) 構造の場合、ユニットセル内に水素原子が2個存在するので、それら2つの水素原子の波動関数の位相が揃っていて結合状態をつくっている場合と位相が π 異なっていて反結合状態にある場合の両方が考えられる。しかし、図26(b)のバンドの分散関係からわかるように、結合状態のものしか観測されなかった。そこで、ここではユニットセル内の波動関数が結合

状態にある場合のみを考え、図 2 8 (b)にもその場合についてだけ表示してある。図 2 8 (b)から (3×1) 構造についても (2×1) 構造の場合と同じ議論が成り立ち、モデル 1 とモデル 2 のどちらにおいても、 (2×1) 構造の場合と同様、 $[001]$ 方向の分散幅のほうが $[1\bar{1}0]$ 方向よりも大きくなるはずであることがわかる。 (3×1) 構造に関しては、実験結果も $[001]$ 方向の分散幅のほうが $[1\bar{1}0]$ 方向に比べて小さくなっており、タイトバインディングモデルで定性的に説明できることがわかる。また、 $[1\bar{1}0]$ 方向に限って言えば、図 2 8 (b)からわかるように、ユニットセル間の距離は (3×1) 構造のほうが (2×1) 構造よりも大きいので、分散幅は (3×1) 構造のほうが小さいことが期待されるが、これも図 2 6 の結果と一致する。

以上をまとめると、バンドの分散幅の大小関係についてのみ考えれば、 (3×1) 構造に関してはタイトバインディングモデルでよく説明がつくが、 (2×1) 構造に関しては、タイトバインディングモデルが予想するのとは逆に、 $[001]$ 方向の分散幅が $[1\bar{1}0]$ 方向よりも小さくなっている。また、前節で述べたように、他の金属上の水素吸着面と比較すると、Fe の水素吸着面では、split-off state の分散幅が吸着水素の最近接距離のわりには小さくなっているが、この原因も簡単なタイトバインディングモデルから

は理解できない。さらに、5 - 3 - 2 で述べた、 (3×1) 構造の $[001]$ 方向の異常な分散や、両吸着構造の $[001]$ 方向の有効質量が異常に小さい原因もこれからはわからない。

5 - 3 - 5 avoided-band-crossing 機構による考察

Fe 上の吸着水素原子層の分散幅が、予想されるよりもかなり小さくなる原因として、avoided-band-crossing 機構⁽⁷⁸⁾によるものが考えられる。これは、H 1sバンドが、Fe バルクバンドのうち同じ対称性をもつバンドと交差するとき、混成を起こしてギャップをつくり、そのため分散幅が小さくなるという現象である。また、このときH 1s バンドの分散は、交差する付近の外側では交差の無い場合に比べて分散曲線の傾きが平らになっていると考えられる。実際、図 2 6 を見ると、 $[001]$ 方向に関しては、両水素吸着面においてH 1s 軌道による split-off state が Fe の 4s バルクバンドと交差し、混成が生じているように思われる。逆に $[1\bar{1}0]$ 方向には、両者ともこのような混成は生じていないようにみえる。従って、 (2×1) 構造において $[001]$ 方向の分散幅が $[1\bar{1}0]$ 方向に比べて小さいのは、 $[001]$ 方向では

バンド交差により分散幅が小さくなったためであると考えられる。(3×1)構造においてもバンド交差は生じているが, split-off stateのバンドの底が結合エネルギーの深いほうに約0.3eVほどシフトしているため, 交差点が(2×1)構造の場合よりもブリュアンゾーンの外側になり, そのぶん, [001]方向の分散幅が大きくなっていると考えられる。また, (3×1)構造の[001]方向において, バンドが交差する付近の外側(\bar{H}' 点寄り)で \bar{H} split-off stateがほとんど分散を示さないのも, バンド交差によりできたギャップのために分散幅が小さくなっているためと考えれば理解することができる。さらに, 他の金属の水素吸着面に比べて, Feの水素吸着面では分散幅が小さくなっているが, この理由についても, avoided-band-crossing 機構により以下のように考えることが出来る; 既に述べたように, Fe上の水素吸着面では[001]方向で \bar{H} split-off stateの有効質量が異常に小さい。つまり分散曲線の傾きがかなり急になっている。そのため, 他の金属の場合に比べてバンド交差の生じる点が $\bar{\Gamma}$ 点の方に近くなってしまう, 結果として分散幅も小さくなっていると考えられる。(3×1)水素吸着面では, 上で述べたように, バンド交差がブリュアンゾーンの比較的外側で生じるため, avoided-band-crossing 機構によるバンド幅減少の効果が小さくなっていると思われる。

る。ただし、有効質量が小さくなる原因についてはこの機構を考慮するだけでは説明がつかない。

まとめると、 (2×1) 吸着構造と (3×1) 吸着構造の両者における $H\ 1s\ split-off\ state$ の分散幅の大きさや大小関係に関しては、5 - 3 - 4 で述べたタイトバインディングモデルと、avoided-band-crossing 機構により、かなりよく説明できることがわかった。ただし、avoided-band-crossing 機構が効いてくる原因となる、異常に小さい有効質量については、これらは何の説明も与えない。故に、別の原因を考えなければならない。

また、今までの説明の中では、図 2 8 に示したように、吸着水素の $1s$ 軌道から成る $split-off\ state$ は、LEED パターンにより観測された (2×1) 構造やあるいは (3×1) 構造と同じ周期性をもつことを前提としたが、図 2 6 (b)からわかるように、 (3×1) 構造をとるとき、 $H\ split-off\ state$ の $[001]$ 方向の周期は (3×1) 構造のそれとは明らかに異なっている。これは (3×1) 水素吸着面では、電子状態の面からみた周期がLEEDで観測された構造((3×1) 構造)の周期とは異なっていることを示している。

最後に、残された疑問である異常に小さい有効質量について考察する。(2×1)構造と(3×1)構造の両吸着構造では、図2-1に示されるように[001]方向に水素の密な擬1次元鎖が形成されている。H 1s split-off state の有効質量は、この擬1次元鎖に対し、垂直な方向には通常の大さき $m^*/m \sim 1.7$ を示すのに対し、水素の密度が大きな平行方向には $m^*/m \sim 0.4$ とかなり小さな値を示す (m は自由電子の質量)。このように m^*/m が1より小さくなる例は、これまでのところ Cr (110) 水素吸着面 ($m^*/m \sim 0.7$) を除いて報告がない。バルク内のバンドの有効質量 m^* が自由電子の質量 m より大きくなる場合については、電子-格子相互作用など、様々な原因が考えられるのに対し、このように m^*/m が1より小さくなることを説明するような機構は、今のところあまり知られていない。

有効質量を対象とする議論としては $k \cdot p$ 摂動論によるものがある。⁽⁸²⁾ $k \cdot p$ 摂動論とは、シュレーディンガー方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x) \right) \Psi_k(x) = \varepsilon_0 \Psi_k(x) \quad (2)$$

($V(x)$ は結晶ポテンシャル、スピン軌道相互作用は無視)

を解く際、ブロッホ関数 $\Psi_k(x) = \exp(ik \cdot x) \cdot u_k(x)$ の $u_k(x)$ が満足する式、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x) - \frac{i\hbar^2}{m} k \cdot \nabla \right) u_k(x) = \left(\varepsilon_k - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) u_k(x) \quad (3)$$

のうち、括弧の中の k に関して 1 次の項、

$$H' = -\frac{i\hbar^2}{m} k \cdot \nabla \quad (4)$$

を、 k が十分小さいとみて、摂動項として取り扱う方法である。このとき、 k が 0 に十分近いとみて、 $u_k(x)$ の第 1 近似として $u_0(x) = \Psi_0(x)$ をとる。1 次の摂動項は、結晶が対称中心をもつことから 0 になる。

2 次の摂動項は

$$\sum_{\alpha} \frac{|\langle \Psi_{\alpha} | (-i\hbar^2/m) k \cdot \nabla | \Psi_0 \rangle|^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\alpha}} = \sum_{\alpha} \left(\frac{\hbar^2}{m} \right)^2 \frac{|k \cdot \langle \Psi_{\alpha} | \nabla | \Psi_0 \rangle|^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\alpha}} \quad (5)$$

であるから、結局電子のエネルギーは、

$$\varepsilon_k = \varepsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_{\alpha} \left(\frac{\hbar^2}{m} \right)^2 \frac{|k \cdot \langle \Psi_{\alpha} | \nabla | \Psi_0 \rangle|^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\alpha}} \quad (6)$$

自由電子近似を用いると、

$$\varepsilon_k = \varepsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (7)$$

(m^* は有効質量) とかけるので, (6)式と(7)式を比較して,

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} \left(1 + \frac{2\hbar^2}{m} \sum_{\alpha} \frac{|\langle \Psi_0 | \nabla | \Psi_{\alpha} \rangle|^2}{\epsilon_0 - \epsilon_{\alpha}} \right) \quad (8)$$

となる。

(8)式からわかるように, ある準位0のすぐ上に (フェルミ端側に) 別の準位 α が存在する場合, 有効質量は増加する。反対に α がすぐ下に存在する場合には, 有効質量が減少する。しかし, (3×1) 構造の場合, ユニットセルに2つの水素原子が存在しているにも関わらず, split-off state のすぐ上に別の準位の存在は観測されなかった。従って, この考え方では有効質量が異常に小さい原因を説明できない。

別の考え方として, ハートリー・フォック (HF) 理論における交換項の寄与を考慮する方法がある。HF 理論によれば, バンドが極小になる付近で, 交換項により有効質量が自由電子の質量 m よりも小さくなるとされる。⁽⁸³⁾ しかし, HF 理論では, 電子間の相互作用としてパウリの排他原理による平行スピン間の反発のみを考慮しており, 反平行スピン間のクーロン相互作用による電子相関の効果を無視している。HF 理論を越えて, 相関エネルギーの項までを考慮すると, この項は, 逆に有効質量が増大す

るように作用する。言い換えると、交換項と相関項は有効質量の増減に関しては反対に作用しているわけである（それぞれの効果はお互いにほとんど打ち消し合い、実際には、有効質量は1を少し越える値をとっていると考えられる）。従って、単純に交換項のみを議論し、有効質量が小さくなっているとすることはできない。さらに付言すれば、局所密度近似における自己エネルギーの補正項の効果は、有効質量が増大する方向にしか働かないとされている。

(84) - (86) 結局のところ、[001]方向において有効質量 m^*/m が1より小さくなる理由についてははっきりした原因はわからなかった。

5 - 4 結 論

Fe (110)-(2×1)H と Fe (110)-(3×1)H 吸着面に対して、角度分解光電子分光実験による測定を行った。その結果、以下のことが観測された。

(1) 両吸着面において、Fe 4s バルクバンドより約 0.5eV 下に、いわゆる H 1s split-off state が見出された。 $\bar{\Gamma}$ 点におけるこの準位の結合エネルギーは、(2×1)吸着面に対しては 7.9eV で、(3×1)吸着面に対しては 8.2eV であった。

(2) (2×1)吸着面において、この 1s split-off state は $[1\bar{1}0]$ 方向に ~ 1.5 eV, $[001]$ 方向に ~ 1 eV フェルミ準位側に分散を示す。

(3) (3×1)吸着面において、この 1s split-off state は $[1\bar{1}0]$ 方向に ~ 0.9 eV, $[001]$ 方向に ~ 1.6 eV フェルミ準位側に分散を示す。

以上の結果について、大部分は単純なタイトバインディングモデルで説明がついたが、以下の点については解決できなかった。

(I) (3×1)吸着面において H 1s split-off state は、 $[001]$ 方向へは表面ブリュアンゾーンの真ん中より外側で異常な分散を示す。

(II) (2×1)吸着面において H 1s split-off

stateは、吸着水素原子の密度が小さい $[1\bar{1}0]$ 方向の分散幅のほうが、密度の大きい $[001]$ 方向の分散幅よりも大きくなっている。

(Ⅲ) 他の金属上の水素吸着面から得られた、最近接水素間距離(d)とH 1s split-off stateの分散幅(E_{sw})の関係式(1)と比較すると、 (2×1) 吸着面における分散幅はかなり小さい。

(Ⅳ) H 1s split-off stateは、水素密度が小さい $[1\bar{1}0]$ 方向の有効質量は $m^*/m \sim 1.7$ で通常の値をとるのに対し、水素密度が大きい $[001]$ 方向の有効質量は $m^*/m \sim 0.4$ となり、異常に小さい値を示す。

(Ⅰ)から(Ⅲ)までについては、H 1s split-off stateとFeのバルクバンドとの混成を考慮したavoided-band-crossing機構により基本的には説明することができた。しかし、(Ⅳ)に関しては、その原因を明らかにすることができなかった。

第 6 章 ま と め

以上の 3 つの系に関して得られた結果をまとめると次のようになる。

[1] F e (110) 清 浄 表 面

バンド構造における相対論的効果の影響の現れの一つである、スピン軌道相互作用によるバンドの分裂が F e 金属において、初めて観測された。この分裂はフェルミ準位に最も近い準位である $\Gamma_{25'} \downarrow$ 準位におけるものである。観測された分裂幅は 110 meV で、Singhらが行った計算による値 45 meV と比較するとかなり大きい。この相違は、彼等の計算で用いた結晶ポテンシャルが不適当なものであったために生じたと考えられる。スピン軌道相互作用をもっと有効に取り入れた計算の出現が望まれる。

[2] F e (110) 水 素 吸 着 面

F e (110)-(2×1) および (3×1) の両水素吸着面において、他の遷移金属と同様に、H 1s split-off state が存在することがわかった。この split-off state は、(2×1) 吸着面では、 $\bar{\Gamma}$ 点での結合エネ

ルギーは 7.9 eV で、 $[1\bar{1}0]$ 方向の分散幅は $\sim 1.5\text{ eV}$ 、 $[001]$ 方向の分散幅は $\sim 1\text{ eV}$ であった。また、 (3×1) 吸着面では、それらは、それぞれ、 8.2 eV 、 $\sim 0.9\text{ eV}$ 、 $\sim 1.6\text{ eV}$ であった。

他の遷移金属の水素吸着面と比べると、 $\text{Fe}(110)$ 水素吸着面の split-off state の分散幅は、その最近接水素原子間距離に比べて小さいことがわかった。このことは、タイトバインディングモデルおよび avoided-band-crossing 機構を考慮することによりほぼ説明される。また、この split-off state の有効質量が非常に小さいことを指摘した。

謝 辞

本研究を行うにあたり全般にわたって御指導いただいた弘前大学の匂坂康男助教授に深甚なる感謝の意を表します。また、本論文を完成するにあたり数多くの有益な御助言をいただいた西嶋光昭教授に深く感謝いたします。そして、実験遂行の際お世話になった高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の加藤博雄助手、工業技術院電子技術総合研究所の相浦義弘さん、住友化学の築嶋裕之さんに心より感謝いたします。加えて、修士学生時代、研究室討論会等を通じて、広い視野に立って御指導御鞭撻いただいた恩地勝名誉教授に謝意を表します。さらに、様々な面から研究活動を支援していただいた高岡毅さんを始めとする無機化学研究室の皆様に篤くお礼申し上げます。

引用文献

- (1) W.F. Krolikowski and W.E. Spicer, Phys. Rev. **185**, 882 (1969).
- (2) P. Heimann, H. Miosga and H. Neddermeyer, Solid State Commun. **29**, 463 (1979).
- (3) N.E. Christensen, Solid State Commun. **38**, 309 (1981).
- (4) R. Courths, Solid State Commun. **40**, 529 (1981).
- (5) E. Dietz, F.J. Himpsel and D.E. Eastman, Phys. Rev. Lett. **41**, 1674 (1978).
- (6) A.J. Blodgett, Jr. and W.E. Spicer, Phys. Rev. **158**, 514 (1967).
- (7) D.E. Eastman, J. Appl. Phys. **40**, 1387 (1969).
- (8) M. Pessa, P. Heimann and H. Neddermeyer, Phys. Rev. B **14**, 3488 (1976).
- (9) P. Heimann and H. Neddermeyer, Phys. Rev. B **18**, 3537 (1978).
- (10) M. Singh, C.S. Wang and J. Callaway, Phys. Rev. B **11**, 287 (1975).
- (11) S.D. Kevan, P.S. Wehner and D.A. Shirley, Solid State Commun. **28**, 517 (1978).
- (12) J. Callaway and C.S. Wang, Phys. Rev. B **16**, 2095 (1977).
- (13) A. Schulz, R. Courths, H. Schulz and S. Hufner, J. Phys. **F9**, L41 (1979).
- (14) R.A. Tawil and J. Callaway, Phys. Rev. B **7**, 4242 (1973).
- (15) D.E. Eastman, F.J. Himpsel and J.A. Knapp, Phys. Rev. Lett. **44**, (1980).
- (16) A.M. Turner and J.L. Erskine, Phys. Rev. B **25**, 1983 (1982).
- (17) A.M. Turner, A.W. Donoho and J.L. Erskine, Phys. Rev. B **29**, 2986 (1984).
- (18) v B H ポテンシャルとは, von Barth-Hedin 交換ポテンシャルの略称で, 局所密度近似(LDA)において, 交換ポテンシャルの項を, $V = A(\rho)(\rho_0/\rho)^{1/3} + B(\rho)$ の形におく近似である(A , B は電子密度 ρ の関数で, パラメータ的に定める).
- (19) Y. Sakisaka, T. Rhodin and D. Mueller, Solid State Commun. **53**, 793 (1985).
- (20) H. Kato, T. Ishii, S. Masuda, Y. Harada, T. Miyano, T. Komeda, M. Onchi and Y. Sakisaka, Phys. Rev. B **32**, 1992 (1985).
- (21) K. Jeong, R.H. Gayload and S.D. Kevan, Phys. Rev. B **38**, 10302 (1988).
- (22) F.J. Himpsel and D.E. Eastman, Phys. Rev. B **18**, 5236 (1978).
- (23) P.S. Wehner, R.S. Williams, S.D. Kevan, D. Denley and D.A. Shirley, Phys. Rev. B **19**, 6164 (1978).
- (24) R. Courths, V. Bachelier and S. Hufner, Solid State Commun. **38**, 887 (1981).
- (25) R.H. Gaylord and S.D. Kevan, Phys. Rev. B **36**, 9337 (1987).
- (26) K.A. Mills, R.F. Davis, S.D. Kevan, G. Thornton and D.A. Shirley, Phys. Rev. B **22**, 581 (1980).
- (27) R. Courths, V. Bachelier, B. Cord and S. Hufner, Solid State Commun. **40**, 1059 (1981).
- (28) F.J. Himpsel, D.E. Eastman, E.E. Koch and A.R. Williams, Phys. Rev. B **22**, 4604 (1980).

- (29) E.U. Condon and G.H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge University Press, Cambridge, 1959).
- (30) C.S. Wang and J. Callaway, *Phys. Rev. B* **9**, 4897 (1974).
- (31) H. Eckardt, L. Fritsche and J. Noffke, *J. Phys. F* **14**, 97 (1984).
- (32) K. Christmann, *Surf. Sci. Rep.* **9**, 1 (1988), and references therein.
- (33) J.K. Nørskov, A. Houmoller, P.K. Johansson and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 257 (1981).
- (34) J. Harris and S. Andersson, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1583 (1985).
- (35) B.J. Behm, V. Penka, M.-G. Cattania, K. Christmann and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **78**, 7486 (1983).
- (36) M. Jo, Y. Kuwahara, M. Onchi and M. Nishijima, *Solid State Commun.* **55**, 639 (1985).
- (37) J.P. Muscat, *Phys. Rev. B* **34**, 8863 (1986).
- (38) M. Skottke, R.J. Behm, G. Ertl, V. Penka, W. Moritz, *J. Chem. Phys.* **87**, 6191 (1987).
- (39) R.A. Barker, P.J. Estrup, F. Jona and P.M. Marcus, *Solid State Commun.* **25**, 375 (1978);
R.A. Barker and P.J. Estrup, *J. Chem. Phys.* **74**, 1442 (1981).
- (40) R.A. Barker, S. Semancik and P.J. Estrup, *Surf. Sci.* **94**, L162 (1980);
S. Semancik and P.J. Estrup, *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 541 (1981).
- (41) T.N. Taylor and P.J. Estrup, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 244 (1974).
- (42) G. Kleinle, V. Penka, R.J. Behm, G. Ertl and W. Moritz, *Phys. Rev. Lett.* **58**, (1987).
- (43) H. Niehus, C. Hiller and G. Comsa, *Surf. Sci.* **173**, L599 (1986).
- (44) A. Auerbach, K.F. Freed and R. Gomer *J. Chem. Phys.* **86**, 2356 (1987).
- (45) K. Christmann, R.J. Behm, G. Ertl, M.A. Van Hove and W.H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **70**, 4168 (1979).
- (46) M.J. Puska, R.M. Nieminen, M. Manninen, B. Chakraborty, S. Holloway and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1081 (1983).
- (47) T. Takaoka, Y. Yasui and M. Nishijima, to be submitted.
- (48) C. Astaldi, A. Bianco, S. Modesti and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 90 (1992).
- (49) C.M. Mate and G.A. Somorjai, *Phys. Rev. B* **34**, 7417 (1986).
- (50) F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze and M. Weiss, *Appl. Surf. Sci.* **1**, 103 (1977).
- (51) R. Imbihl, R.J. Behm, K. Christmann, G. Ertl and T. Matsushima, *Surf. Sci.* **117**, 257 (1982).
- (52) K. Binder, W. Kinzel and D.P. Landau, *Surf. Sci.* **117**, 232 (1982);
W. Kinzel, W. Selke and K. Binder, *Surf. Sci.* **121**, 13 (1982);
W. Selke, K. Binder and W. Kinzel, *Surf. Sci.* **125**, 74 (1983);
W. Kinzel, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 996 (1983).

- (53) A.M. Baro and W. Erley, *Surf. Sci.* **112**, L759 (1981).
- (54) Moritz, R. Imbihl, R.J. Behm, G. Ertl and T. Matsushima, *J. Chem. Phys.* **83**, 1959 (1985).
- (55) J-P. Muscat, *Surf. Sci.* **118**, 321 (1982).
- (56) J-P. Muscat, *Surf. Sci.* **139**, 491 (1984).
- (57) T.J. Raeker and A.E. DePristo, *Surf. Sci.* **235**, 84 (1990).
- (58) P.J. Feibelman, D.R. Hamann and F.J. Himpsel, **22**, 1734 (1980).
- (59) W. Eberhardt, S.G. Louie and E.W. Plummer, *Phys. Rev. B* **28**, 465 (1983).
- (60) F. Greuter, I. Strathy, E.W. Plummer and W. Eberhardt, *Phys. Rev. B* **33**, 736 (1986).
- (61) W. Eberhardt, F. Greuter and E.W. Plummer, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1085 (1981).
- (62) W. Di, K.E. Smith and S.D. Kevan, *Phys. Rev. B* **45**, 3652 (1992).
- (63) P.A. Dowben and Y. Sakisaka (unpublished).
- (64) T. Komeda, Y. Sakisaka, M. Onchi, H. Kato, S. Masuda and K. Yagi, *Phys. Rev. B* **36**, 922 (1987).
- (65) M.W. Holmes and D.A. King, *Surf. Sci.* **110**, 120 (1981).
- (66) G.B. Blanchet, N.J. Dinardo and E.W. Plummer, *Surf. Sci.* **118**, 496 (1982).
- (67) R.H. Gaylord and S.D. Kevan, *Phys. Rev. B* **37**, 8491 (1988);
R.H. Gaylord, K.H. Jeong and S.D. Kevan, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2036 (1989).
- (68) Y. Aiura, H. Yanashima, H. Fukutani, H. Kato, Y. Sakisaka, T. Maruyama, K. Edamoto, *Surf. Sci.* **283**, 344 (1993).
- (69) K.E. Smith and S.D. Kevan, *Phys. Rev. B* **45**, 13642 (1992).
- (70) F. Greuter and E.W. Plummer, *Solid State Commun.* **48**, 37 (1983).
- (71) P. Hofmann and D. Menzel, *Surf. Sci.* **152/153**, 382 (1985).
- (72) T. Komeda, Y. Sakisaka, M. Onchi, H. Kato, S. Suzuki, K. Edamoto and Y. Aiura, *Phys. Rev. B* **38**, 7349 (1988).
- (73) N.V. Smith and L.F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1494 (1976).
- (74) S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1525 (1978); **42**, 476 (1979).
- (75) G.P. Kerker, M.T. Yin and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **20**, 4940 (1979).
- (76) P.J. Feibelman and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **21**, 1385 (1980).
- (77) C.T. Chan and S.G. Louie, *Solid State Commun.* **48**, 417 (1983); *Phys. Rev. B* **30**, 4153 (1984).
- (78) S.R. Chubb and J.W. Davenport, *Phys. Rev. B* **31**, 3278 (1985).
- (79) M. Weinert and J.W. Davenport, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1547 (1985).
- (80) M.Y. Chou and J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **39**, 5623 (1989).
- (81) D.G. Dempsey, L. Kleinman and E. Caruthers, *Phys. Rev. B* **13**, 1489 (1976).
- (82) C. Kittel, *Quantum Theory of Solids* (Wiley, New York, 1963).
- (83) N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976).

- (84) X. Zhu and A.W. Overhauser, *Phys. Rev. B* **33**, 925 (1986).
- (85) K.W.-K. Shung, B.E. Sernelius and G.D. Mahan, *Phys. Rev. B* **36**, 4499 (1987)
; G.D. Mahan and B.E. Sernelius, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2718 (1989).
- (86) J.E. Northrup, M.S. Hybertsen and S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 819
(1987); M.P. Surh, J.E. Northrup and S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **38**, 5976
(1988); J.E. Northrup, M.S. Hybertsen and S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **39**,
8198 (1989).